Ueber die

Früchte der Randia dumetorum Lam.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Max Vogtherr

aus Weimar.

BERLIN 1894.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,

SW. 19, Jerusalemerstr. 56.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0217

Ueber die

Früchte der Randia dumetorum Lam.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich Alexander-Universität Erlangen

vorgelegt von

Max Vogtherr

aus Weimar.

BERLIN 1894.

Buchdruckerei Gustav Schenck, Königlicher Hofbuchhändler,

SW. 19, Jerusalemerstr. 56.

Lebenslauf.

Ich, Max Adalbert Theodor Eugen Vogtherr, wurde am 16. Mai 1850 zu Schmiedeberg in Schlesien als Sohn des Predigers Magnus Veit Eugen Vogtherr geboren. Mein Vater siedelte 1854 nach Landeshut in Schl. über, woselbst ich zunächst die Bürgerschule, dann die Realschule I. O. (jetzt Realgymnasium) besuchte. Letztere Anstalt verliess ich an Ostern 1866 nach einjährigem Besuch der Obersecunda. Am 19. Juni desselben Jahres trat ich in die Jesuiter-Apotheke zu Liegnitz als Lehrling ein, deren Besitzer, Herr Hugo Rost, mein Vetter war, der mit väterlicher Treue und Sorgfalt meine allseitige fachliche Ausbildung leitete. Nach absolviertem Gehülfenexamen conditionierte ich in Hohenmölsen in Thüringen, Duisburg und Emmerich am Rhein und bezog im Wintersemester 1872 die Universität Breslau, an der ich an Ostern 1874 das pharmaceutische Staatsexamen bestand. Schon vor demselben, aber auch nachher, im Ganzen drei Semester, bekleidete ich das Amt eines Assistenten des Herrn Prof. Dr. Poleck, Geh. Regierungsrats und Direktors des pharmaceutischen Instituts der Breslauer Hochschule, der durch seine belebenden Vorträge und durch seine gediegene Anleitung bald meinen Enthusiasmus erweckt hatte und dessen Worte und Lehren noch heute von leitendem Einfluss auf mein Wirken in dem mir liebgewordenen Fache geblieben sind. Neben seinen Vorlesungen hörte ich auch die der Herren Geh. R. Prof. Dr. Goeppert (Botanik), Geh. R. Prof. Dr. Loewig (Chemie), Geh. R. Prof. Dr. O. E. Meyer (Physik) und Geh. R. Prof. Dr. Roemer (Mineralogie). Nach dem Verlassen der Universität kaufte ich nach meiner Verheiratung im Frühjahr 1876 die Apotheke zu Kindelbrück, Reg.-Bez. Erfurt, welche ich sieben Jahre besass; dann zog ich 1883 mit meiner Familie nach Jena,

woselbst ich noch drei Semester als immatrikulierter Student Vorlesungen der Herren Geh. Hofrat Prof. Dr. Liebmann (Philosophie) und Prof. Dr. Stahl (Botanik) hörte und am Botanischen Praktikum theilnahm. 1885 kaufte ich die Apotheke zu Greussen (Schwarzb.-Sondersh.), nach deren Verkaufe ich 1889 nach Weimar übersiedelte. Hier habe ich ein chemisch-pharmaceutisches Laboratorium errichtet und mich für das Abiturientenexamen vorbereitet, welches ich an dem hiesigen Realgymnasium im Herbst 1892 bestand. Von Beginn meiner Selbstständigkeit an bis heute aber habe ich den grössten Teil meiner Zeit dem Unterricht meiner jungen Fachgenossen gewidmet; ich errichtete 1876 meine Pharmacieschule, welche nun 18 Jahre besteht und in der ich bestrebt war, über 300 Schülern die Anweisungen zu erteilen, welche ich selbst von so ausgezeichneten Lehrern erhalten hatte. In dieser Thätigkeit erschienen von mir mehrere Artikel pharmaceutischen Inhalts, die in der Pharm. Zeitung Aufnahme fanden, ferner meine „Einführung in die Maassanalyse für junge Pharmaceuten", welche jetzt die zweite Ausgabe erlebt, sowie ein „Maassanalytisches Uebungsbuch" hierzu. Ebenso verfasste ich die vorliegende Untersuchung „über die Früchte der Randia dumetorum Lam.", auf Grund deren ich die philosophische Doctorwürde der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen erworben habe. An dieser Station meines Lebensweges angelangt, gedenke ich nächst meinen teuren entschlafenen Eltern dankbar meiner Lehrer, welche durch Wort und That mein Wissen und Können gestalteten, in erster Reihe meines geliebten Lehrherrn und Vetters, Apotheker H. Rost in Culm a. W. und meines verehrten Lehrers Herrn Geh. Reg.-R. Prof. Dr. Poleck in Breslau; ich vergesse aber auch Deren nicht, die dieser Arbeit ihre liebenswürdige Unterstützung zu Teil werden liessen, sei es durch Darreichung von Litteratur oder Material, wie der Herren Prof. C. Haussknecht in Weimar, Geh. Hof- und Medicinalrat Dr. Pfeiffer, Leibarzt in Weimar, Geh. Obermedicinalrat Dr. Schuchardt in Gotha und meines lieben Freundes und Studiengenossen, Prof. Dr. Schumann in Berlin; ihnen Allen sei nach glücklich erreichtem Ziel der wärmste Dank gebracht.

Weimar, im Mai 1894.

Die erste Veranlassung zu dieser Arbeit gab die Ankündigung der Firma Gehe & Co. in Dresden (1.) von der Ankunft der Früchte von *Randia dumetorum Lam,* die unter dem Namen „Gelaphal" in Ostindien als Brechmittel und als Heilmittel gegen Dysenterie im Volksgebrauch seien. Auf meine Anfrage, betreffend den Ankauf dieser Früchte, erbot sich die genannte Firma auf's liebenswürdigste mir dieselben frisch von Ostindien beschaffen zu wollen und hierdurch gelangte ich in den Besitz eines Postens von 2 ko. derselben, die frisch getrocknet und von kräftigem, durchdringendem Geruch waren.

Die älteste der mir vorliegenden Nachrichten über die Verwendung und das Vorkommen ist die von Decandolle (2.): *in Indiae orientalis litore frequens; — fructus pisces inebriat.* — Aehnliches berichten Oliver (3.), sowie David Hooper (4.) in seiner Arbeit: Einige Drogen aus Brittish Sikkim; er schätzt hier die Gröfse der Beeren des im Himalaya wachsenden Strauches auf 1—$1^1/_2$ Zoll engl. Dagegen wird auch von anderer Seite der Früchte als eines alten Volksheilmittels der Inder Erwähnung gethan, welches zuerst durch die Ausstellung der britischen medizinischen Gesellschaft in Birmingham in Europa bekannt wurde. Das Mittel soll nach den bezügl. Berichten (5.) in grofsen Dosen als Emeticum gegeben werden. Das Pericarp besitze einen starken durchdringenden Geruch und enthalte Baldriansäure Neuerdings ist die mit Weingeist und Aether bereitete Tinktur von Sawyer geprüft worden und hat sich als gutes Antispasmodicum bewährt (5.), das wirksame Prinzip sei wahrscheinlich ein Saponin.

Eine ziemlich ausführliche Darlegung der Wirkung und Anwendbarkeit der Gelaphal-Früchte finden wir in den orientalischen Reiseberichten Joh. Martin Honigberger's (1851). (6.) Derselbe war während mehrerer Jahre Leibarzt indischer Fürsten zu Lahore. Er rechnet die Früchte der *Randia dumetorum L.* (bei H. als *Gardenia dumetorum Rxb.* bezeichnet) zu den stark wirkenden Arzneimitteln der Tab. C. und verwendet dieselben gegen eine grofse Anzahl von Krankheiten, u. A. gegen Geschwüre der Nase und der Ohren, Entzündungen der Augen und Ohren, bei Schwerhörigkeit, bei Abscessen aller Art, wobei besonders die mit Wasser abgeriebene Fruchtschale mit oder

ohne Zusatz von Bdelliumgummi vorzügliche Dienste leisten soll. Dann aber empfiehlt er die Anwendung des Mittels besonders bei Husten, Schnupfen, Kopfschmerz, Katzenjammer, bei zahlreichen Uebeln des Magens, ferner bei Fiebern, bei unterdrücktem und übermäfsigem Schweifs, bei Krampf, bei Stuhlzwang und Durchfall und rühmt sehr die grofse Hilfe, die ihm dieses Mittel in der Choleraepidemie in Lahore 1835 geleistet habe. Auch gegen Opiumrausch sei es angewandt worden. In Lahore seien die Früchte officinell; sie würden im Gebirge gesammelt und nach Lahore zum Verkauf gebracht.

Ondaatze, Koloniearzt auf Ceylon, schreibt die Hauptwirksamkeit den Samen zu. Nach seiner Meinung seien sie bestimmt, die Ipecacuanha zu verdrängen, da sie in Dosen von 0,3—0,6 g wie Ipecacuanha wirkten. Aehnlich verhielten sich übrigens die Samen (oder Früchte?) der *Randia uliginosa*, welche in Indien besonders gegen Dysenterie gebraucht würden.

Ueber die Wirkungen der Samen berichtet endlich Joh. L. Schlimmer in seinem seltenen lithographierten Werke: *Terminologie Medico-Pharmaceutique et Anthropologique Française-Persane; Teheran, Lithographie d'Ali Goulli Khan:*

Semen Gardeniae dumetorum (Randiae d.) pers. Djoze cocél, vomi-purgatif véhément, à la dose de 16 grains, qui affaiblirait tellement, que jusqu'à une semaine après on en ressentirait les effets; — l'auteur de Mèkhzèn èl Edviyèh observe qu'à la dose de 60 grains ces semenees agissent comme poison et conseille de recourrir dans ces cas aux affusions continues d'eau froide sur tout-le-corps et aux boissons refraîchissantes aromatisées.

Diese Notizen machten den Wunsch in mir rege, auf die nähere Untersuchung der Früchte einzugehen.

Botanisch-Systematisches.

Randia dumetorum Lam. syn. Gardenia dumetorum Rxb., Heckengardenie, engl. *Bushy gardenie*, franz. *gardène*, türk, *asfah, afsat*, arab. *afs, afis*, pers. *mazu*, indisch *madschufel*, ist ein Baum oder Strauch aus der Familie der Rubiaceae, Ufam. Gardenieae.

Die Gattung Randia findet sich zunächst 1788 von Jos. Gaertner (8.) beschrieben, der aber unsere Art nicht als *Randia dumetorum*, sondern als *Ceriscus malabaricus Gaertn. (syn. Gardenia spinosa Retz, G. spinosa Thunbg)* aufgenommen hat. Nicht zu verwechseln hiermit ist *Randia malabarica Lam.*, in Malabar und Cochinchina, franz. *gratgal;* die Beschreibung, die Lamarck von deren Früchten giebt (9.), ist eine wesentlich andere; dagegen entspricht die Zeichnung der Pflanze bei Lamarck (10.) im äufseren

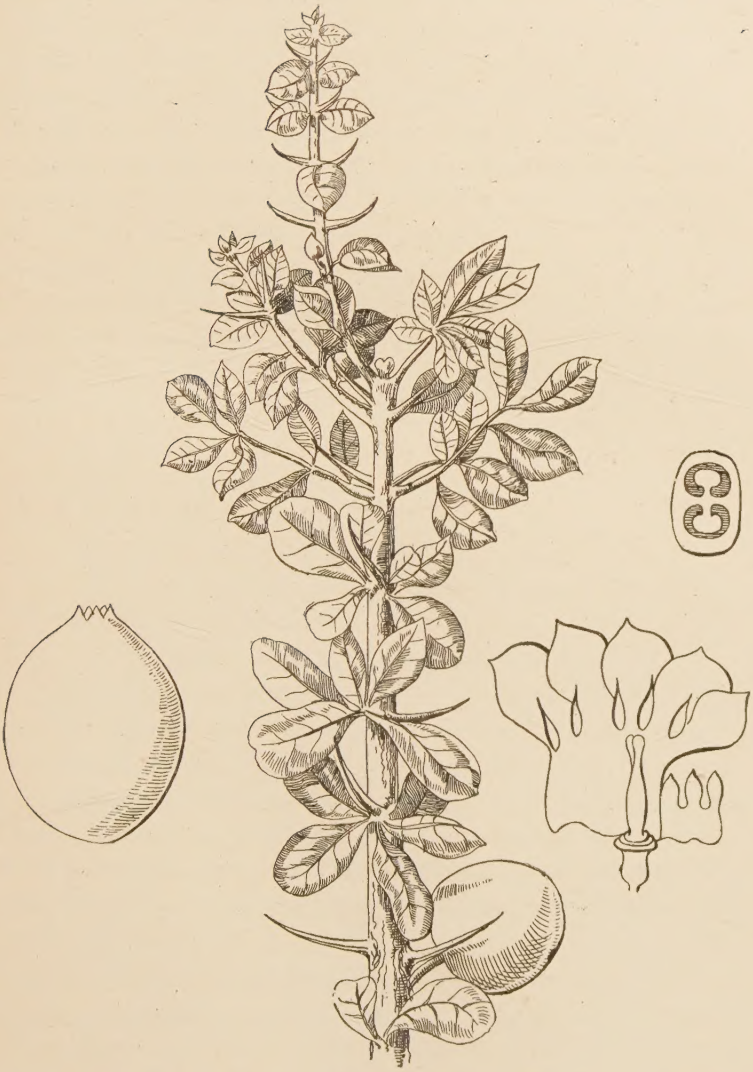


Fig. 1.
Randia dumetorum Lam.

den Exemplaren des Berliner Universitätsherbars, wie ich mich persönlich überzeugen konnte.

Decandolle (11.) beschreibt unsere Art ausführlich und stimmt im wesentlichen überein mit den Angaben von Oliver (12.) und von Wight u. Arnott (13.), während Hooker fil. (14.) mit *Randia dumetorum Lam.* mehrere Arten, die im Habitus oft recht verschieden ausfallen, wie *R. nutans DC., longispina DC., floribunda DC.* und noch eine grofse Anzahl anderer Arten, unter dem gemeinsamen Namen *R. dumetorum Hooker fil.* vereinigt. Infolge dessen erscheint die Beschreibung Hookers auch viel allgemeiner gefafst, als die vorher angegebenen.

Ich lasse hier nunmehr die Originalbeschreibung der Pflanze nach Oliver (12.) in deutscher Uebersetzung folgen, unter Hinzufügung der Synonyme und abweichender Angaben anderer Autoren. Die beiliegende Zeichnung der Pflanze ist eine verkleinerte Kopie der Tafel aus Wight, *Icones II 580.*

Randia dumetorum Lam. Fig. 1.

Syn: *Gardenia dumetorum Rxb.* (15.)
Posoqueria dumetorum Rxb. (16.)
Ceriscus malabaricus Gaertn. (8.)
Randia dumetorum Hooker, ex parte. (13.)

Ein steifer dorniger Strauch

A small tree or rigid shrub. (Hooker)

Zweige lang, oft mit seitlichen Blattsprossen versehen, beinahe kahl, hellgrau oder braun. Dornen gegenständig, $^1/_4$—1 Zoll lang.

Spines stout straight, horizontal, often long and strong. (Hooker.)

Blätter oval-länglich oder beinahe eirund, an der Spitze abgerundet, am Grunde gewöhnlich keilförmig, kahl oder durch kurze dünne Haare besonders auf den Adern rauh; beinahe $^1/_3$ -3, oder $^1/_6$—$2^1/_2$ Zoll (engl.) lang; auf jeder Seite der Mittelrippe 4—6 bisweilen sehr undeutliche Seitennerven.

Stiples ovate, acuminate (Hooker).

Leaves when young, slightly pubescent. (Wight.)

Fig. 1. Randia dumetorum Lam.: Fruchtzweig, Blüte, Frucht, Fruchtknoten im Durchschnitt.

Der Blattstiel wird $^3/_4$ Zoll lang oder kürzer. Die Blüte ist fünfzählig, bisweilen 4zählig, $^1/_4$—$^3/_4$ Zoll lang, stark riechend, weifs oder orangegelb, einzeln oder zu wenigen beisammen, gewissermafsen der Axe entspringend, oder auf kurzen Seitensprossen sitzend, auf zarten Blütenstielen von $^1/_8$—$^3/_4$ Zoll Länge.

Flowers subsessile, greenish-yellow or white. (Hook.)

Floribus sessilibus subterminalibus. (DC.)

Flowers terminal on the young shoots, shortly pedicelled. (Wight.)

Der Kelch ist kahl oder behaart; die Röhre glockenförmig, die krautartigen Zipfel breiteiförmig oval oder länglich, zeitweise auch verkümmert oder unscheinbar.

Calyx-tube terete-strigose; teeth very variable, sometimes spathulate (Hooker).

Calycis limbo quinquepartito, lobis corolla villosa paulo brevioribus. (DC.)

Die Blumenkrone ist aufsen angedrückt behaart; die Röhre viel länger als die Kelchzipfel, mit einem Haarring nahe dem Rande, aufsen seidenhaarig oder angedrückt behaart; der Saum weit zurückgebogen.

(Corolla $^1/_2$—$^3/_4$ inches in diameter; lobes oval or oblong. (Hooker.)

(Corolla on the inside near the base with a ring of erect dense hairs. (Wight.)

Die Frucht ist kuglig oder eiförmig, $^1/_2$—$1^1/_2$ Zoll lang, meist mit dem Kelche gekrönt. Das Pericarp ist mehr oder weniger dick, fest, kahl oder etwas haarig.

Berry many-seeded, yellow, — smooth or obscurely ribbed. Seeds compressed, imbedded in pulp. (Hooker.)

Bacca subglobosa, flavescens, bilocularis etc. (DC.)

Ueber das Vorkommen unserer Art berichtet

Decandolle: (11.) *ad Indiae orientalis litora frequens.*

Hooker fil.: (14). Sie wächst im subtropischen Himalaya, von Jamna ostwärts, in Sikkim bis 4000 Fufs aufsteigend; von da südwärts nach Chittagong, Pegu, Martaban und der westlichen Halbinsel; nicht verbürgt in Assam, dem Khasia-Gebirge, Silhat und der östlichen Halbinsel; zerstreut in Java, Sumatra Süd-China und dem östlichen tropischen Afrika.

Wight: Sie findet sich gemein in den meisten Teilen von Indien und geht bis Ceylon, Hongkong und dem Malayischen Archipel. In Afrika findet sie sich im Nillande, und zwar in Abessinien (Schimper), im Sennaar (Kotschy), in Madi (Spake und Grant), im Djurlande (Schweinfurt); ferner im Mozambique-Distrikt (Kirk) und zwar besonders an der Mündung und am Unterlaufe des Sambesiflusses.

Beschreibung der vorliegenden Früchte.

Die mir vorliegenden Früchte sind rötbraun bis braun, eiförmig oder rundlich, 3—5 cm lang, 2—4 cm dick; am Grunde mit einer etwas vertieften Narbe, vom abgerissenen Fruchtstiel herrührend, versehen; am oberen Ende verschmälert bis etwas zugespitzt, mit dem Reste des Kelches gekrönt. Dieser Rest erscheint meist knopfig, aufsen mit pergamentartiger Hülle, an der die Kelchzipfel indessen nicht mehr nachgewiesen werden können, und innen kreisförmig wulstig mit radialen Streifungen nach einem vertieften Centrum, in dem der Griffel gesessen hat. — An der äufseren Fruchtschale bemerkt man mehrere (bis 12) Längswulsten, meist undeutlich, an der Spitze und am Grunde aber deutlich erkennbar, denen dazwischen liegende Vertiefungen entsprechen. Die Oberfläche der Frucht ist unregelmäfsig höckerig und feinrunzelig; die Runzeln selbst sind etwas heller, als der Grund. Die Oberhaut ist kahl; das Gewicht der Früchte ist 10—25 g. (Vergl. Jos. Gaertner, *de fructibus etc.* (8.) — Beim Aufschlagen erkennt man die zwei Samenfächer. (Fig. 2a u. b) Die Frucht schale ist sehr hart, an den Seiten bis 6 mm, an den Ansatzstellen der Scheidewand bis 8 mm, nach dem Griffelende bis 12 mm dick. Im Querschnitt erkennt man, dafs die Frucht etwas seitlich zusammengedrückt ist. (Fig. 2b) sodafs die Scheidewand an der schmalen

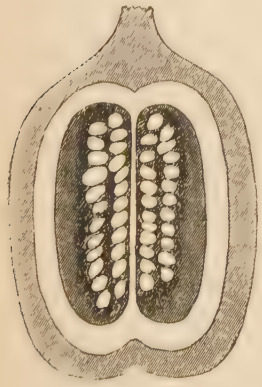
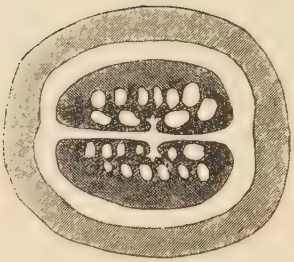


Fig. 2 a.

Fig. 2. Frucht: a) Längsschnitt.



1/1

Fig. 2 b.

Seite eingesetzt ist und der Breitseite parallel läuft. Die Dimensionen gröfserer Früchte sind hier etwa 35 : 38 mm. — Die Fruchtschale läfst makroscopisch drei gesonderte Schichten erkennen und zwar a) eine lederartig-holzige, poröse Aufsenschicht von weifs und rot marmoriertem Aussehen, welche von kräftigen Gefäfsbündeln der Länge nach durchzogen ist; (Fig. 2 d.) b) eine Hartschicht von gelbbrauner Farbe und grofser Widerstandsfähigkeit; c) eine zarte, weifsliche, schimmernd seidenglänzende, vielfach wulstige Innenhaut. Die ledrige Aufsenschicht ist etwa 3—4 mm, die Hartschicht 2—3 mm dick, während die glänzende Innenschicht 1 mm selten erreicht. Die Querwand ist dunkler als die übrigen Schichten, hartpergamentartig oder holzig. Sie trägt an den in der Mitte stehenden Placenten eine sehr grofse Anzahl von Samen, — bei kräftigen Früchten bis 100 Stück in jedem Fache, (vergl. Gaertner (8.) *Semina in singulo loculamento plura, sedecim et ultra!)* welche bisweilen so dicht auf einander sitzen, dafs die innersten Samen an der Aufsenseite der Fruchthäufchen nicht wahrgenommen werden können. (Fig. 2 c.) Das Fruchtfleisch (caro mollis, medice crassa; Gaertner) (8499) ist vollständig eingetrocknet und erteilt den Samen, die es dicht überzieht und fest zusammenklebt, eine fast schwarze Farbe. — Die von dem Fruchtmus befreiten Samen sind dunkelbraun bis rotbraun, etwa 5 mm lang, 3,5 mm breit und 2 mm dick; sie sind also seitlich zusammengedrückt: die eine Seitenfläche ist beinahe gerade, die ihm gegenüberliegende ist ausgebaucht. (S. den Querschnitt Fig 3a.) Die Oberfläche erscheint unter der Lupe feingrubig. Das

1/1

Fig. 2 d.

1/1

Fig. 2 c.

Fig. 2. Frucht: b) Querschnitt, c) ein Samenhäufchen, d) Gefäfsbündel des Pericarps.

breitere Ende ist abgerundet, das schmälere zugespitzt und zeigt hier in Gestalt eines gelblichen Fleckes an der Samenschale das durchscheinende Würzelchen des Keimlings. Weicht man ein Samenhäufchen, welches sich beim Oeffnen der Frucht leicht samt der Placenta von der Scheidewand ablöst, in lauwarmem Wasser auf und trennt die Samen sehr vorsichtig, so, dafs der Nabelstrang von den Samen nicht abreifst, so findet man, dafs der Nabel, der sonst kaum zu erkennen ist, unmittelbar neben der Mikropyle liegt. Die Nabelstränge sind sehr verschieden lang, wodurch das Uebereinanderliegen der Samen möglich wird.

Fig. 3a.

An dem Samen lassen sich drei Samenhäute unterscheiden, von denen die inneren beiden gleichgestaltet sind. (Gaertner l. c.: *Integumentum simplicissimum arachnoideum aut vix nullum.*) Sie umschliefsen ein Endosperm, welches hornartig hart, sehr durchscheinend, ja fast durchsichtig ist. Im durchfallenden Lichte ist es fast farblos und enthält viel fettes Oel. Von dem spitzen Ende des Samens geht schief nach oben der Keimling. Er liegt in einem Hohlraum des nicht spaltbaren Endosperms, (vergl. Fig. 3a., b., c.) ist ungefähr 3 mm lang und nimmt also mehr als die Hälfte der Samenlänge ein. (Gaerter: *longitudine dimidii fere albumins.)* Das Würzelchen mit dem hypocotylen Gliede ist 2 mm, die beiden Kotyledonen sind 0,8—1 mm lang. Die letzteren sind herzförmig, mit deutlicher anastomosierender Nervatur versehen und liegen parallel der Breitseite des Samens, aber schief aufeinander, so dafs man beim Auslösen des Keimlings aus dem Endosperm

Fig. 3b.

Fig. 3c.

Fig. 3. a) Endosperm Querschnitt. b) Keimling von vorn. c) Keimling von der Seite.

sogleich beide Kotyledonen erkennt. (Fig. 3b(. Das Knöspchen ist winzig klein und nur unter dem Mikroskop erkennbar. (Fig. 3c.)

Anatomie der Frucht.

1. Pericarp und Samenanlagen.

Das Pericarp läfst, wie oben angedeutet, makroskopisch 3 Schichten erkennen: 1. die äufsere korkähnliche Hülle; 2. die Hartschicht; 3. die glänzende Innenschicht.

Fig. 4a.

Fig. 5a.

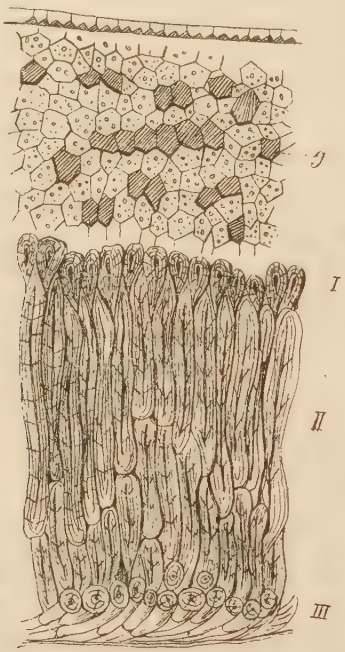


Fig. 6a.

Fig. 7a.

1. Die äufsere korkähnliche Hülle besitzt zunächst eine Epidermis, die aus flachen, viereckigen Zellen mit getüpfelten Wänden besteht. (Fig. 4a u. b.) Nach der Behandlung mit Eau de Javelle erscheinen die Wände durch Genfer Reagens (16.) gelb, der Inhalt rot. Schwefelsäure zerstört die Zellwand nicht. Man erkennt hieraus, dafs diese Zellen cuticularisierte Wände haben, wie auch vorauszusehen war. Die Epidermis ist reich an Spaltöffnungen.

Auf die Epidermis folgen 3—4 Reihen rotgelb oder braun gefärbter Zellen, die durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt werden (Fig. 5.); sie enthalten also Gerbstoff. Solche gerbstoffhaltigen Zellschichten wechseln später mit farblosen Zellschichten ab, wodurch das marmorierte Aussehen des Pericarps hervorgebracht wird. Untersucht man die Gerb-

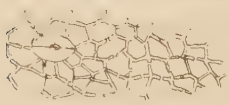


Fig. 4b.

Fig. 4—7. Pericarp.
Fig. 4. Epidermis: a) Querschnitt, b) Flächenansicht.

stoffzellen näher. (Fig. 5a bei g, Fig. 5b und 5c), so beobachten man folgendes:

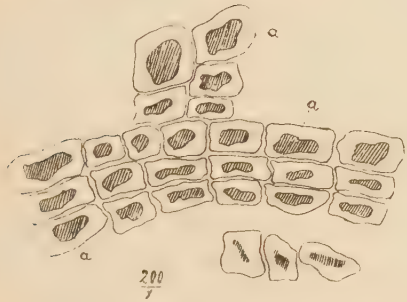


Fig. 5b.

Kalilauge färbt den Inhalt leuchtend rotgelb und bewirkt das Austreten von Oeltropfen.

Ammoniak löst den Inhalt auf.

Chlorzinkjod sowie Schwefelsäure lösen die Zellwand nicht auf; ersteres färbt sie braungelb.

Nach der Behandlung mit Eau de Javelle färbt Genfer Reagens den Inhalt gelb, die Wandung schön rosenrot; letztere scheint demnach verkorkt zu sein.

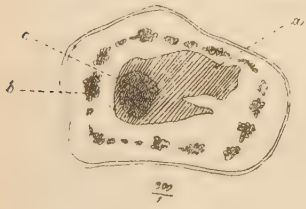


Fig. 5c.

Phloroglucin und Salzsäure, und Anilinsulfat färben die Wand nicht.

Bei Behandlung mit Eau de Javelle erscheint der Inhalt aus mehreren Elementen zusammengesetzt. Man erkennt zunächst einen gröfseren Kern in der Mitte (a) und kleinere Körner (b) in der Umgebung. Jodjodkalium färbt die letzteren hellgelb, und läfst im Kerne einen graugelb gefärbten innersten Teil (c) erkennen, welcher in orangegelb gefärbte Teile eingebettet ist. Diese letzteren Anteile werden durch Anilinviolett kaum verändert, während der Teil (c) und die Körnchen (b) blauviolett, die Wände aber rotviolett gefärbt werden. Eisenchlorid färbt den Kern a grünschwarz. Der Inhalt dieser Zellen besteht also aus einem Gerbstoffklümpchen und eingetrocknetem, ölhaltigem Protoplasma.

Die farblosen Zellen dieser Partie wurden durch Schwefelsäure sofort zerstört; die Wand wurde durch Jodjodkalium und Schwefelsäure blau gefärbt und gelöst; die Wand ist also eine Cellulosehaut.

Runde Kügelchen im Inhalt erwiesen sich als Harz und Oel; beide wurden durch Alkannatinktur rot gefärbt; das Oel konnte

Fig. 5. Parenchymschicht: a) Querschnitt, b) und c) Gerbstoffzellen.
Fig. 6. Hartschicht: a) Querschnitt.
Fig. 7. Kutikularisierte Innenhaut: a) Querschnitt.

durch Behandlung mit Benzin entfernt werden; beide Inhaltstoffe lösen sich in kochendem Alkohol.

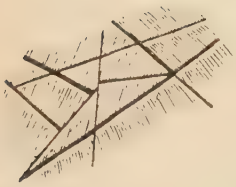
Diese Schicht ist an der ganzen Frucht von 10—12 starken Gefäfsbündelsystemen durchzogen, deren jedes aus einem starken Stammbündel besteht und mit 10—12 nach drei Seiten gerichteten reich verzweigten und mit einander anastomosierenden Aesten versehen ist. Fig 3d zeigt ein solches Bündel, durch Behandeln mit konz. Kalilauge und Auswaschen mit Wasser isoliert, in natürlicher Gröfse. Der Hauptstrang besteht aus mehreren Tracheen im Innern und einer stark entwickelten Sklerenchymscheide lang gestreckter, stark verdickter Zellen mit sehr engem Lumen. Die Hauptäste dieses Fibrovasalsystems liegen meist dicht der Hartschicht an und endigen fast unverjüngt, aber meist gespalten in den Griffelresten an der Spitze der Frucht.

2. Die Hartschicht. Diese zerfällt in drei nicht allzu scharf gesonderte Teile. (Figur 6a.) Sie besteht durchweg aus stark verdickten Sklerenchymzellen mit schief aufsteigenden Tüpfelkanälen. Kalilauge färbt sie gelb, Schwefelsäure löst sie nicht, wohl aber Schwefelsäure und Jodkalium unter Bläuung. Saure Anilinsulfatlösung färbt sie gelb, Phloroglucin und Salzsäure rot; Genfer Reagens färbt gewisse Stellen bräunlich, andere läfst es farblos.

Fig. 6b.

Die der korkähnlichen Schicht zunächst liegenden Zellen (Fig. 6a I), die etwa zwei Reihen einnehmen, sind kurz oder mehr oder weniger keilförmig mit verhältnismäfsig weitem Lumen; die darauf folgenden sind ziemlich lang, meist cylindrisch und radial gestreckt. (Fig. 6a). II Die innerste Schicht aber läuft zunächst radial, biegt sich aber dann und kleidet die Fruchthöhle endlich in Form tangential-gestreckter Fasern aus (Fig. 6a III und 6b), sodafs diese bündelweise parallel laufen, während die einzelnen Bündel sich mehrfach kreuzen. Hierdurch wird das innen wellige Aussehen der Hartschicht bedingt.

Fig. 6. Hartschicht: b) Flächenansicht der Schicht III.



(Fig. 7.)

3. Die glänzende Innenfläche der Fruchtschale besteht aus einer einzigen Zellage langgestreckter inhaltloser Zellen mit sehr widerstandsfähigen Wänden. Ihr Verlauf ist horizontal. Diese zarte Haut wird von konz. Schwefelsäure selbst beim Erwärmen nicht angegriffen, Chlorzinkjod, sowie Jodkalium und Schwefelsäure färbt sie gelb, Genfer Reagens gelbbraun. Diese Schicht ist also wiederum cuticularisiert (Fig. 7).

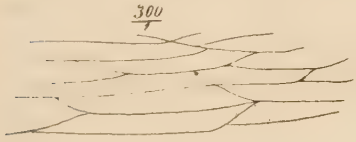


Fig. 7b.

4. Die Scheidewand zeigt die Elemente der Hartschicht und ist von der unter 3. beschriebenen Cuticularschicht überzogen. Beim Kochen mit Kalilauge, wie es zum Isolieren der Gefäfsbündel nötig ist, spalten sich die beiden Fruchtblätter von einander; die Scheidewand zerfällt in zwei Hälften, zwischen denen wiederum Fibrovasalstränge verlaufen. Die Zellen der Fruchtwand sind heller gefärbt, als die hier befindlichen Sklerenchymzellen. Die Fibrovasalstränge führen nach der Placenta und laufen in die Nabelstränge. Diese ähneln in ihrem Bau durchweg den Verzweigungen der Fibrovasalstränge und sind dicht umhüllt von den Schleimzellen des Fruchtfleisches.

5. Das Fruchtmus. Das Fruchtmus ist zwar sehr stark zusammengetrocknet, so dafs man beim Oeffnen der Frucht nichts davon bemerkt. Denn es legt sich dicht an die Samen an und läfst deren Form und Farbe deutlich erkennen. Macht man aber durch den trockenen Samen einen Querschnitt und bringt man diesen in Wasser, so quillt der Schleim auf der Samenhaut auf, bis die Schleimschicht etwa $\frac{1}{2}$—$1\frac{1}{2}$ mm dick ist. Unter dem Mikroskop zeigt sich dann, dafs dieser Schleim über die Epidermis erst ein strukturloses Häutchen, dann abgerundete Palisadenzellen bildet, an deren Spitze sich noch viele Reihen kugliger oder ovaler Zellen ansetzen. Verfolgt man diese Zellreihen nach aufsen, so nimmt man wahr, dafs die letzten Zellen von der Oberfläche alle nahezu gleich weit entfernt

Fig. 7. Kutikularisierte Innenhaut: b) Flächenansicht.

sind, also gewissermafsen selbst eine Oberfläche der Schleimhaut bilden. Die einzelnen Zellen lassen sich nun leicht von einander trennen (Fig. 8). Sie sind mit körnigem Inhalt angefüllt, werden durch Kalilauge, sowie durch Schwefelsäure nicht verändert, doch treten im letzten Falle Krystallbüschel auf, die sich auf Zusatz von Wasser lösen. Chlorzinkjod löst die Zellhaut und färbt den Inhalt gelb; Kupferoxydammoniak löst die Schleimzellen ebenfalls auf; Jodjodkalium färbt den Inhalt orangegelb; Jodjodkalium und Schwefelsäure löst die Zellwand und färbt den Inhalt schmutzig rot, hier und da etwas grünlich oder bläulich. Genfer Reagens färbt sie rosenrot; die Farbe verschwindet durch heifsen Alkohol. Mit Salpetersäure giebt der Schleim keine Schleimsäure.

Hieraus ergiebt sich, dafs die Schleimzellen der Randiafrüchte nicht einem Fruchtfleisch angehören, sondern aus der obersten Samenhaut sich entwickeln und von einer Cellulosehaut umgeben sind.

6. Der Samen. Den Samen umhüllen aufser der Schleimschicht noch 3 schwer trennbare Häute. — Die äufsere Samenschale (Fig. 9a) besteht aus lückenlos aneinander schliefsenden, tafelförmigen Zellen mit gekrümmten Wänden. Sie sind (Fig. 9b) beinahe farblos, haben aber punkt- und streifenförmige Verdickungen, von denen die letzteren parallel der seitlichen Zellwand verlaufen. Diese Schicht wird durch Kalilauge nicht angegriffen; Schwefelsäure quellt sie auf; durch Chlorzinkjod wird sie dunkler gefärbt, ebenso mit Jodjodkalium; auf ferneren Zusatz von Schwefelsäure wird sie nicht blau. Genfer Reagens färbt sie hellgelb, die Verdickungsschichten dunkler. — Behandelt man die

Fig. 8.

Fig. 9a.

Fig. 10a.

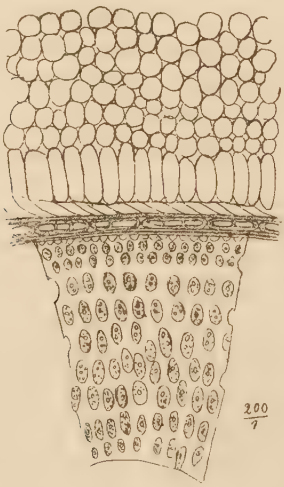


Fig. 8—10. Samen.
Fig. 8. Schleimschicht.

Zellen mit Schulze'schem Gemisch und färbt darauf mit Genfer Reagens, so erscheinen die Zellwände, wie vorher gelb, das Innere der Zelle erscheint aber jetzt von einem rosenroten Gitterwerk von Verdickungsschichten durchzogen, welches einen freien Raum zwischen sich und der seitlichen Zellwand läfst. An einzelnen Stellen wird aber auch dieser freie Raum dann von Verdickungsschichten durchsetzt. Die Verdickungsschichten reichen von der unteren bis zur oberen Wand der flachen Zellen; deshalb erscheinen die Zellen dieser Schicht auf zarten Querschnitten von Säulen durchzogen. (Fig. 9a.)

Fig. 9b.

Die zweite und dritte Schicht sind gleichgestaltete. Sie scheinen aus dem inneren Integument der Samenknospe entstanden zu sein. Beide Schichten bilden gelbgefärbte Häute; die zweite ist dunkler, als die dritte; in beiden aber lassen sich durch keine Aufhellungsmittel Zellwände nachweisen. Zwar durchziehen nach den verschiedensten Richtungen und in verschiedensten Entfernungen helle Linien die Häute, doch halte ich dieselben für Risse, da diese Schicht beim Behandeln mit Schulze'schem Reagens in einzelne Zellen nicht zerlegt werden kann. Von der äufseren Schicht und dem Endosperm ist sie äufserst schwer trennbar. Reagentien gegenüber verhält sie sich wie die vorige, doch wirken weder Chlorzinkjod noch Schwefelsäure quellend. Genfer Reagens färbt sie orangegelb. (Fig. 9c.)

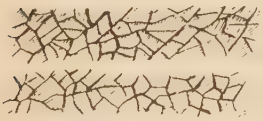


Fig. 9c.

Das Endosperm besteht aus isodiametrischen rundlichen oder länglichen Zellen. Diese lassen in der Mitte des Samens einen Hohlraum für den Embryo, und von dieser Höhlung aus sind die Zellen beinahe strahlenförmig nach aufsen geordnet. (Fig. 10a.) Die äufsersten Zellen sind überaus klein. Behandelt man etwas grobe Oberhautschnitte des Samens mit Schulze's Reagens, so sieht man die obersten Endospermzellen durch die Oberhautzellen hindurch in Parallelreihen angeordnet (Fig. 10c.) und so klein, dafs 30—40 Stück auf dem Raum einer einzigen Oberhautzelle Platz haben. Alle Endospermzellen sind stark verdickt; die Ver-

Fig. 10c.

Fig. 9. Testa u. Tegmen: a) Querschnitt, b) Flächenansicht der Testa, c) Flächenansichten des Tegmen.

dickungsschichten sondern sich bei Behandlung mit Chlorzinkjod schalenförmig ab. Das rundliche Lumen ist mit Proteïnstoffen und Oel angefüllt; Stärke konnte nicht nachgewiesen werden. Chlorziukjod färbt den Inhalt gelb, die Wand zunächst sehr blafsgelb, allmählich blau; Schwefelsäure bewirkt nur das Austreten von Oeltropfen; Kalilauge verändert die Zellwand nicht, löst aber den Inhalt mit Ausnahme des Oels auf. Jodjodkalium färbt gelb, auf Zusatz von Schwefelsäure blau; allmählich wird die Zellwand gelöst, während die Inhaltstoffe als gelbe eiförmige Klümpchen ungelöst bleiben. Genfer Reagens färbt die die Zellwand kaum, den Inhalt rosenrot. Isoliert man die Zellen (Fig. 10b) durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salpetersäure, so erscheinen sie ziemlich unregelmäfsig, bald länglichrund, bald rund, bald keilförmig. Genfer Reagens färbt jetzt den Inhalt gelb, die Wandung rosenrot. Schwefelsäure und Kalilauge lösen jetzt die Wand und lassen den Inhalt ungelöst und gelb gefärbt zurück.

Fig. 10b.

D. Der Keimling zeigt an der Aufsenseite des Würzelchens und des hypocotylen Gliedes sehr zarte prosenchymatische Zellen mit meist horizontalen Querwänden. Stellt man einen Querschnitt durch die Mitte des Embryo dar (Fig. 11a), so beobachtet man, von aufsen nach innen vorschreitend, zunächst eine einschichtige Epidermis von kleinen viereckig-rundlichen Zellen. Hieran schliefsen sich

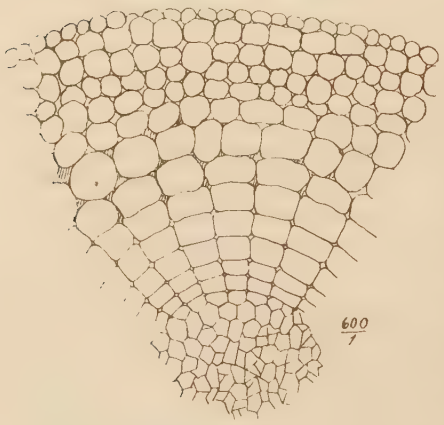


Fig. 11a.

Fig. 10. Endosperm: a) Querschnitt, b) einzelne Zellen isoliert durch $KClO_3$ u. HNO_3, c) Flächenansicht der äufsersten Endospermschicht.

8—9 Reihen beinahe konzentrischer Zellreihen von rundlichem Querschnitt, welchen sich unregelmäfsig verteilte und ungleich grofse Intercellularräume bilden. Weiter nach innen geht die runde Form allmählich in eine nahezu quadratische über. Hieran schliefst sich eine weitere, sich scharf abhebende Schicht von etwa 6 Zellreihen, deren Zellen, viereckig mit abgestumpften Ecken, in konzentrischen Kreisen und genau radial angeordnet sind. Demgemäfs bilden sie viereckige Intercellularräume und bieten dem Auge ein sehr regelmäfsiges Bild. Naturgemäfs werden diese Vierecke nach innen immer kleiner; ihr innerster Kreis umschliefst ein Centrum von isodiametrischen, polyedrischen, lückenlos aneinander schliefenden Zellen. Gefäfse sind nirgends nachweisbar. Alle Zellwände bestehen aus Cellulose. Im Inhalt ist Stärke nicht nachweisbar dagegen viel fettes Oel und Proteïnsubstanzen.

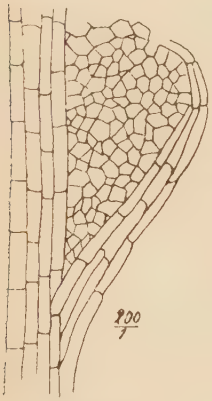


Fig. 11b.

Die Kotyledonen (Fig. 11b) haben einen stark hervortretenden Mittelnerv, von dem beiderseitig vier hakenförmig gebogene, anastomosierende Seitennerven ausgehen. Beide bestehen aus reihenweis nebeneinander liegenden langgestreckten Zellen mit horizontalen Querwänden und sehr geringer Ausdehnung. Das zwischen den Nerven liegende Gewebe besteht aus sehr kleinen polyedischen Zellen.

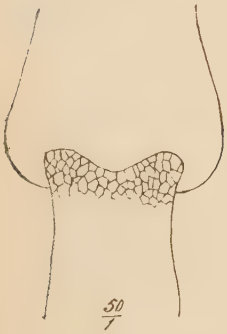


Fig. 11c.

Die Plumula (Fig. 11c) ist äufserst klein und wenig entwickelt. Von der Breitseite des Embryo gesehen, erscheint sie als ein zweihökeriges, sattelförmiges Gebilde, an dem man noch keine Aehnlichkeit mit Blattgebilden erkennen kann. Sie besteht ebenfalls nur aus sehr kleinen polyedrischen Zellen.

Chemischer Teil.

Analyse der Früchte.

Die verarbeiteten Früchte waren von ziemlich ungleicher Beschaffenheit. Eine Anzahl derselben war kleiner, von mehr grauer

Fig. 11. Keimling: a) Querschnitt der Radicula, b) Nervatur der Kotyledonen, c) Plumula.

Farbe, mit dünner, holziger Fruchtschale versehen; die Samen waren von einer trockenen, häutigen, im Wasser aufquellenden, grauen Schicht bedeckt, der Geruch schwach; andere waren gröfser, lebhaft rotbraun, das Perikarp war korkähnlich und dicht, das Fruchtmus glänzend schwarz und klebrig. Der Geruch dieser Früchte war kräftig, an frisch geschwärztes Leder erinnernd. Das Perikarp wurde gepulvert und in wohlverschlossenem Gefäfse aufbewahrt. Hierbei liefs sich nahezu vollständig die Korkschicht von der Hartschicht trennen. Die Fruchtstände, in denen die Samen dicht verklebt waren, liefsen sich durch Behandlung mit Wasser in Fruchtmus und Samen sondern; die Lösung der Pulpa wurde auf dem Dampfbade in ein trockenes Extrakt verwandelt. Hierbei ergab sich durchschnittlich folgende Beschaffenheit der Randiafrüchte:

Perikarp:	Korkschicht . . .	53,3 Proz.
„	Hartschicht . . .	18,7 „
Fruchtschicht:	Pulpa-Extrakt	7,9 „
	Samen: . . .	18,3 „
	Feuchtigkeit	1,8 „
		100,00 Proz.

Analyse des Perikarps.

Bei der Analyse des Perikarps, wie auch der übrigen Fruchtteile wurde im wesentlichen die von Dragendorff (Pflanzenanalyse 1888) angegebene Methode befolgt; danach wurden die Pflanzenteile nach einander mit Petroläther, absolutem Aether, absolutem Alkohol, 0,2proz. Natronlauge, 10proz. Natronlauge, endlich mit Chlorwasser und Schulze'schem Reagens behandelt und die dabei erhaltenen Filtrate weiter untersucht. Nur in einzelnen Fällen, die im Folgenden genauer besprochen werden sollen, mufste ein abweichendes Verfahren eingeschlagen werden. Dadurch wurden nachstehende Daten erhalten:

Zusammensetzung des Perikarps der Randia dumetorum Lam.

Feuchtigkeit	13,420
Mineralsubstanzen	4,130
Eiweifs und Alkaloide	—.—
Aeth. Oel	0,032
Fettes Oel	1,024
Gerbsäure	0,365

Säuren, in Aether und Wasser löslich	0,187
Harz, ätherlöslich	0,508
Harz, alkohollöslich	1,440
Randiasäure	0,965
Glykosen, alkohollöslich	3,466
Saccharosen, alkohollöslich	0,722
Schleim	4,287
Laevulin	0,120
Glykosen, wasserlöslich	1,330
Saccharosen wasserlöslich	2,220
Säuren (Weinsäure etc.)	2,200
Metarabin	17,050
Pektin	1,520
Pararabin	0,220
Randiarot und Ammonfällung	9,710
durch 10proz. Na OH zerstörte Kohlenhydrate	5,200
durch H Cl gelöste Kohlenhydrate	2,950
durch Cl zersetzte Kohlenhydrate	4,164
durch $HNO_3 + KClO_3$ zersetzte Kohlenhydrate	5,325
Cellulose	14,150
Verluste	3,295
	100,00

Das Perikarp enthielt 0,0294 Proz. P_2O_5. Aufserdem wurde in der Asche Pb, Fe, Ca, Mg, K, H Cl, H_2SO_4 und H_2CO_3 gefunden.

Blei findet sich in dem Perikarp und in den Samen der Randiafrucht. Wegen der Seltenheit des Vorkommens von Blei in Pflanzenaschen erregte die Reaktion mein Mifstrauen, trotzdem es mir gelang, aus dem gefällten Schwefelblei das Bleisulfat mit all seinen Eigenschaften und wiederholt abzuscheiden. Um jede Verunreinigung mit Blei auszuschliefsen, veraschte ich daher sowohl ganzes Perikarp als auch ungestofsene Samen und erhielt trotzdem in beiden Fällen aus der gebildeten Asche die für Blei charakteristischen Niederschläge und, obgleich die Menge des vorhandenen Bleis in beiden Fällen eine ungemein geringe war, habe ich doch versucht, sie in den Samen quantitativ zu bestimmen. Dort betrug der Bleigehalt 0,0204 Proz. des Samens (s. u.).

Das Perikarp erwies sich als stickstofffrei, enthielt also weder Eiweisstoffe noch Alkaloide. Das ätherische und fette Oel wurde

ebenfalls nach der von Dragendorff (18) gegebenen Methode gewonnen; das fette Oel schmolz bei 28° und war von grünlich-gelber Farbe und von Butterkonsistenz; es schien identisch mit dem Oel der Samen, von dem unten die Rede sein wird.

Die als Randiasäure bezeichnete Substanz wurde zuerst in dem alkoholischen Auszug des Perikarps bemerkt; sie bildet dort nebst Glykosen und Saccharosen den in Wasser löslichen Teil und ist daraus durch Zersetzung ihres Bleisalzes durch H_2S erhalten worden. Sie findet sich aber auch in den übrigen Teilen der Frucht und bildet einen hervorragenden Bestandteil der Pulpa. Aus diesen Gründen verweise ich auf die unten gegebene nähere Beschreibung der Säure.

Schleimähnliche Kohlenhydrate wurden dem Perikarp durch Natronlauge, sowohl von 0,2 Proz. als auch von 10 Proz. Gehalt entzogen und konnten durch Uebersättigen mit HCl und Zusatz des 2—3fachen Vol. Alkohol isoliert werden. Beide Schleimarten erwiesen sich als identisch und zwar als Metarabin, welches durch Behandlung mit NaOH, HCl und Wasser allmählich in Arabin überging und bei der Oxydation mit HNO_3 sowohl Schleimsäure, als auch die Paraschleimsäure von Malagutti (20. p. 320) gab. Bei der Inversion entstand daraus eine Zuckerart, die nicht Arabinose war, da ihr Osazon schon bei 78—80° sich verflüssigte. — Das durch Natronlauge von 10 pCt. dem Perikarp entzogene Kohlenhydrat war keineswegs identisch mit dem Holzgummi Poumarède's und Figuier's; es ergab sich aber auch, entgegen den Angaben Dragendorff's, daſs unter Umständen Natronlauge von 0,2 Proz. auch wohl nicht im Stande ist, einer Droge alles Metarabin zu entziehen, auch wenn sie wiederholt zur Anwendung gebracht wird.

Ueber Randiarot s. u. Spezieller Teil.

Analyse der Pulpa.

Das mit Wasser aufgeweichte Fruchtmus gab beim Eintrocknen im Dampfbade ein graubraunes Extrakt. Reifere Früchte entwickelten hierbei einen äuſserst lieblichen, nicht allzustarken Fruchtgeruch, weniger entwickelte nicht. Beim Zerreiben des trockenen Extraktes rief der feine Pulverstaub sehr heftiges, mehrere Stunden anhaltendes Niesen und starker Hustenreiz hervor. — Der Versuch,

das Extrakt durch Auflösen und Filtrieren zu reinigen, blieb ohne Erfolg; die Lösung 1 : 100 war schleimig-gelatinös, die 1 : 300 filtrierte kaum; erst eine 0,1 prozentige Lösung konnte mit Hilfe der Wasserluftpumpe filtriert werden. Indessen konnte die schleimige Flüssigkeit nie soweit entfernt werden, dafs das Ungelöste hätte gewogen werden können. Um dies zu erreichen, wurde vielmehr der in Petroläther, Aether und absol. Alkohol unlösliche Teil des Extrakts mit der 50fachen Menge Wasser aufgeweicht und 100 g des Gemisches mit der doppelten Menge Alkohol vermischt; der hierbei unlösliche Rückstand bestand aus Pflanzenschleim und Cellulose-resten, welche durch kochendes Wasser getrennt wurden.

Im Uebrigen wurden die quantitativen Bestimmungen wiederum nach Dragendorff's Analyse von Pflanzenstoffen ausgeführt, die Behandlung mit Natronlauge, Chlorwasser und Schulze'schem Reagens war überflüssig, da Wasser nur reine, in Kupferoxyd-Ammoniak leicht lösliche Cellulose übrig liefs. Die hierdurch gewonnenen Resultate ergiebt folgende Zusammenstellung:

II. Zusammensetzung des Fruchtmus-Extraktes,

Feuchtigkeit	8,038
Mineralbestandteile . . .	6,132
Fett	1,760
Harz	0,132
Glykosen	0,910
Saccharosen	1,310
Schleim	5,700
Eiweifs	2,850
Cellulose	5,950
Dextrinähnliches	1,460
Randiasaponin	35,892
Randiasäure , ...	14,650
Säuren (Weinsäure etc.) .	13,090
Eiweifs II	0,406
Verluste	1,720
	100,000

Das Extrakt gab die Stickstoffreaktion nach Lassaigne. Der Gehalt wurde quantitativ nach Kjeldahl bestimmt. — Petroläther löste 0,176 Proz., Aether 1,192 Proz., Alkohol 5,1 Proz. Weder in der ätherischen, noch alkoholischen Lösung konnten durch die allgemeinen Reagentien Alkaloide nachgewiesen werden, dagegen fand

sich in dem alkoholischen Auszuge wiederum Randiasäure, deren gröfste Menge aber nachträglich in wässriger Lösung sich zeigte. Die Behandlung des Extrakts mit Wasser und die Abscheidung von Schleim und Cellulose ist oben besprochen; die Lösung enthielt Dextrin, Zuckerarten, etwas Eiweifs, Randiasaponin und Randiasäure. Das eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von 4 Vol. Alkohol Dextrin ab; weiterer Zusatz von Aether, solange Trübung erfolgte, bewirkte Fällung von Rohsaponin, welches getrocknet und gewogen wurde. Das abgehobene saure Filtrat wurde von Alkohol und Aether befreit, der Rückstand mit Natriumcarbonat neutralisiert und die konzentrierte Lösung durch HCl gefällt; hierdurch wurde Randiasäure, welche durch ihr eigentümliches Verhalten beim Neutralisieren mit Na_2CO_3 und beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Alkohol (s. u.) leicht zu identifizieren war, abgeschieden. Die Säure war aber stets mit Randiasaponin verunreinigt und von demselben kaum zu befreien; wahrscheinlich sind beide Körper mit einander chemisch verbunden. Von anderen Säuren konnten durch Bleiessig gefällt und durch H_2S isoliert werden: Phosphorsäure, Weinsäure, Aepfelsäure-Spuren und Citronensäure.

Analyse der Samen.

Die Samen sind aufserordentlich hart und zähe. Dem Pulvern setzen sie den gröfsten Widerstand entgegen. Schliefslich gelang die Herstellung eines feinen Pulvers durch Anwendung einer sehr feinen Pulvermühle und Zerreiben des erhaltenen Pulvers im Stahlmörser. Das Pulver ist hellgrau von öligem Geruch und fadem Geschmack. Mit Wasser geschüttelt, schäumt dieses, und giebt einen Auszug, der sich an der Luft bald trübt unter Abscheidung von coagulierten Eiweifssubstanzen.

Die Analyse der Samen wurde ohne wesentliche Abänderung nach der Dragendorff'schen Anweisung ausgeführt; die Bestimmung der Eiweifssubstanzen und Alkaloide wurde als gesonderte Arbeit vorgenommen. Die Resultate dieser Untersuchungen sind folgende:

III. Zusammensetzung der Samen.

Feuchtigkeit	11,026
Mineralbestandteile	1,700
N haltiges, als Eiweifs berechnet	14,218

Fett	1,462
Aether- und wasserlösliches	0,052
Harz, ätherlöslich	0,095
Harz, alkohollöslich	0,340
Säuren	1,420
Schleim	1,875
Glykose und Kohlenhydrate	2,020
Metarabin	1,712
Pararabin	0,700
Lignin, Kutikular- und incust. Subst.	3,781
Subst. der Mittellamelle, Hydrocellulosen	17,662
Cellulose	41,299
Verluste	0,638
	100,000

Zwei Stickstoffbestimmungen in je 1 g Samen, nach Kjeldahl ausgeführt, ergaben im Durchschnitt 2,273 Proz. N = 14,218 Eiweifs. — Die Asche enthielt neben Eisen, Aluminium, Calcium, Kalium, Schwefelsäure, Salzsäure und Kohlensäure noch 0,683 Proz. P_2O_5 und 0,0204 Proz. Pb, beides auf 100 T. Samen bezogen.

Petroläther löste 1,462 Proz. Randiafett. Von demselben wurden später noch kleine Mengen gewonnen, so dafs folgende Eigenschaften desselben festgestellt werden konnten:

Randiafett ist von gelblich-grüner Farbe und von Butterkonsistenz; Schmelzp. 28—29°, spez. Gew. 0,9175 bei 20°. Säurezahl 13,8; Esterzahl 146,4; Verseifungszahl 160,2; Jodzahl nach 2 Stunden 43,24.

Aether löste 0,47 Proz. Harze und talgähnliche Substanzen, Alkohol 0,574 Proz. Pflanzensäuren, Wasser 6,808 Proz. Schleim, Glykosen, Ammoniumsalze, Eiweifs, Säuren.

0,2proz. Natronlauge löste langsam die Eiweifssubstanzen. Es wurden mehrere Auszüge im Verhältnis 1 : 10 hergestellt und in jedem Auszug das durch Essigsäure und Alkohol Fällbare gewogen. Das 6,25fache des Stickstoffgehaltes wurde als Eiweifs, der Rest als Metarabin in Rechnung gestellt; die Summe beider betrug 4,288 Proz.

HCl löste 0,7 Proz. Pararabin. Starkes Chlorwasser, wie auch Schulze's Reagens lösten beide neben Kohlenhydraten auch bestimmte Mengen von Eiweifssubstanzen auf; die Chlorwasserlösung gab auf Zusatz von Alkohol und Aether einen dicken, weifsen Nieder-

schlag, der stickstoffhaltig und vielleicht ein Chlorderivat einer Eiweifssubstanz war. Der in Schulze's Reagens unlösliche Rückstand von 41,299 Proz. erwies sich als stickstofffrei und bestand nur noch aus Cellulose.

Die stickstoffhaltigen Bestandteile nehmen im Samen eine hervorragende Stelle ein; ich habe den Versuch gemacht, sie zu isolieren.

Stickstoffhaltige Bestandteile des Samens.

Die zur Trennung der stickstoffhaltigen Bestandteile des Samens benutzten Methode schlossen sich ebenfalls im wesentlichen den von Dragendorff gegebenen Vorschriften an. Der wässrige Auszug gab durch Fällen mit CO_2 Globulin, das Filtrat durch HCl Legumin: die salzsaure Flüssigkeit mit Natronlauge und Essigsäure neutralisiert und mit Na Cl zum Kochen erhitzt, schied Albumin ab. Die Resultate wurden mit einer Eiweifsbestimmung nach Dragendorff's Tanninmethode verglichen und dadurch eine Eiweifsmenge gefunden, die durch CO_2, HCl, und Koagulation nicht gefällt worden war. Die durch Natronlauge von 0,2 Proz. gelösten Eiweifsstoffe erwiesen sich als Glutencaseïn, enthielten aber kein Glutenfibrin, Mucedin oder Gliadin. Die durch konzentrierte Schwefelsäure ausgezogenen Eiweifsstoffe charakterisierten sich durch eine Phosphorsäure haltende Asche als Nucleïne; sie waren aber gleichzeitig in Na OH löslich, durch verdünnte Säure aber nicht fällbar. Sie waren also schon in die Natronlösung übergegangen, aber nicht gefällt worden; um sie zu bestimmen, wurde eine besondere, durch Petroläther, Aether, Alkohol gereinigte Pulvermenge, direkt mit konz. Salzsäure ausgezogen und dieser Auszug mit dem mehrfachen Vol. Wasser gefällt. Der entstandene Niederschlag gab sich durch seinen N-Gehalt als Eiweifsstoff, durch den P_2O_5-Gehalt der Asche und seine Entstehung als Nucleïne zu erkennen, war aber in Wasser leicht und vollständig zu einer schäumenden Flüssigkeit löslich. Diese Nucleïne gaben die Adamkiewicz'sche Reaktion (Eisessiglösung durch konz. H_2SO_4 rot gefärbt) nur sehr undeutlich und wurden durch Millon'sches Reagens nicht gefärbt. —

Bei der Destillation der entfetteten Samen mit MgO konnte zwar NH_3 nachgewiesen werden; Na OH aber gab keine flüchtigen Monamine, welche die Isonitrilreaktion hätten geben müssen. 10 g Samenpulver

wurden nach der Methode von Sachsse (18. p. 21) auf Asparagin und Glutamin geprüft; beides konnte indessen nicht nachgewiesen werden.

Kessel (27) hatte auf das Vorkommen von Xanthin und Hypoxanthin als Zersetzungsprodukte des Adenins und Guanins aufmerksam gemacht; auch gab er eine Methode zum Nachweis dieser Stoffe in Pflanzenteilen, insbesondere in Samen. Das Vorhandensein von Nucheïnen im Randiasamen liefs auch einige dieser Körper erwarten, welche ich wenigstens qualitativ nachweisen wollte, da zur quantitativen Bestimmung der Vorrat meiner Samen zu gering war. Nach der Vorschrift von Kessel wurde der H_2SO_4-Auszug des Samens durch Ba $(OH)_2$ von H_2SO_4 und durch CO_2 von Ba befreit, mit Bleiessig gefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat eingedampft. Eine Probe der konzentrierten Flüssigkeit gab mit Pikrinsäurelösung die bekannten büschelförmigen Krystalle des Guaninpikrats. Der Rest der Flüssigkeit wurde zum Nachweise des Xanthins und Hypoxanthins benutzt. Durch Silbernitrat wurde in dem ammoniakalischen, später mit HNO_3 und Harnstoff behandelten Filtrat kein Xanthinsilberpikrat gebildet, und durch Ammoniak kein Xanthinsilber gefällt, dagegen gelang es, bei der Erhitzung mit HNO_3 einen braunen Niederschlag zu erhalten, der in 10 prozentigem Ammoniak gelöst, durch sehr verdünntes Schwefelammonium von Silber befreit und mit Pikrinsäure geprüft wurde. Es konnten Krystalle erhalten werden, die mit denen der Pikrinsäure, des Ammoniumpikrats und des Ammoniumnitrats nicht identisch waren und die ich für Hypoxanthinpikrat halte, da sie in Wasser äufserst leicht löslich waren und erst bei nahezu vollständigem Eintrocknen des Tropfens entstanden.

Die Prüfung auf Alkaloide geschah unter Anwendung von 25 g Samenpulver nach der Staas-Otto'schen Methode. Er konnte weder aus der sauren, noch aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether etwas Alkaloidisches erhalten werden; ebenso wenig gab der Alkoholauszug, nachdem er durch CO_2 vom Alkali befreit worden war, einen alkaloidischen Rückstand. Nur Chloroform entzog der alkalischen Lösung Spuren einer Substanz, welche durch Kalium-Quecksilberjodid, Phosphormolybdaensäure, Gerbsäure, Jodjodkalium schwach getrübt wurde, die mit konz. Schwefelsäure, Salpeter-

schwefelsäure, und Fröhde's Reagens aber keine Färbung erlitt. Demnach scheint ein Alkaloid in sehr geringer Menge vorhanden zu sein, dessen Isolierung aber späteren Arbeiten überlassen bleiben mufs.

Die durch diese Versuche erhaltenen Resultate sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

IV. Stickstoffhaltige Bestandteile des Samens.

1.	Wasserlösliche:	
	Globulin	0,36
	Legumin	0,42
	Albumin	0,76
	durch Säure und Koagul. nicht gefällt	0,89
2.	Alkalilösliche: Glutencaseïn	2,54
3.	Salzsäurelösliche: Nucleïne	2,04
4.	Unlösliche:	
	durch Cl zerstört	1,76
	durch $HNO_3 + KClO_3$ zerstört	4,73
	NH_3 0,153 Proz., als Eiweifs berechnet	0,82
	Geringe Mengen Guanin	
	" " Hypoxanthin	
	" " eines Alkaloids	
		14,32 Proz.
	früher gefunden	14,25 „

Randia-Saponin.

Die wässrigen Auszüge der verschiedenen Teile der Randiafrucht schäumen stark beim Schütteln. Dieses Schäumen ist bei den Samenauszügen auf den Gehalt an wasserlöslichen Eiweifsstoffen zurückzuführen, während in der Pulpa, und vielleicht auch in dem Perikarp in minimalen Mengen, ein Saponin enthalten ist, dessen Anwesenheit schon 1891 von Sawyer (21.) vermutet worden war. Ueber die Darstellung dieses Randiasaponins fehlt aber in der Litteratur bis jetzt jede Mitteilung.

Ich verarbeitete das aus dem Fruchtmus bereitete Extrakt, von dem mir noch annähernd 100 g zu Gebote standen, auf Saponin. Als Vergleichsmethode dienten mir die der Saponindarstellung von Schrader, Rochleder, Ed. Stütz und die der Dorpater Autoren.

Schrader (23) erschöpfte das Extrakt der roten Seifenwurzel mit Weingeist und erhielt beim Erkalten Abscheidungen von Saponin, welches trocken ein weifses Pulver bildete.

Rochleder (24.) benutzte zur Saponinbereitung das Extrakt der weifsen Seifenwurzel. Er zog es mit 92 prozentigem Weingeist aus und wusch das unreine Produkt mit Aether. Später führte er das Saponin durch Barytwasser in Saponinbaryum über und zerlegte das letztere durch CO_2. Dem Baryumcarbonat entzog er das Saponin durch Kochen mit Weingeist.

Die Methode von Ed. Stütz (22), welcher das Extrakt der Quillayarinde auf Saponin verarbeitete, besteht darin, dafs das Extrakt mit 85 prozentigem Weingeist ausgezogen wird, das aus der Lösung in der Kälte binnen 24 Stunden freiwillig ausgeschiedene Saponin wird gesammelt und aus 90 prozentigem Weingeist „umkrystallisiert." Die letzten Mengen wurden, wenn auch unter sehr grofsen Verlusten, durch Tierkohle gereinigt. — Um später noch reineres Saponin darzustellen, wurde die Acetylverbindung gebildet und aus dieser das Saponin durch Behandeln mit Na OH regeneriert.

Kobert (25) fand, dafs viele Saponine, je nach der verschiedenen Darstellungsart, verschiedene chemische und physiologische Eigenschaften hatten. Er stellte fest, dafs das nach Schrader's oder Rochleder's Methode dargestellte und nach Rochleder durch $Ba(OH)_2$ gereinigte Saponin seine giftige Wirkung verloren hatte; ein Gleiches geschah durch Regenerierung des Saponins aus seiner Acetylverbindung nach Stütz. Er fand ferner, dafs in der Mutterlauge der Schrader'schen Saponinbereitung noch ein zweiter sehr giftiger Körper enthalten sei, der sich nach Schrader's Methode nicht vollständig trennen liefs; derselbe ist nicht als Verunreinigung anzusehen, sondern bildet neben Saponin ein Glied derselben homologen Reihe. Er benannte, nachdem er beide Körper getrennt und den Namen Saponin für die giftigen Substanzen fallen gelassen hatte, den durch Bleiacetat fällbaren Körper Quillayasäure, den durch Bleiessig fällbaren — Sapotoxin. Aus den durch H_2S zersetzten Bleiniederschlägen wurden die wirksamen Körper durch eine Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 4 Teilen Chloroform ausgezogen und aus dieser Lösung durch Aether gefällt. —

An der Hand dieser Methoden habe ich versucht, einmal das Randiasaponin abzuscheiden, und sodann festzustellen, ob dasselbe eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch verschiedener chemischer

Individuen sei, besonders solcher, die mit der Quillayasäure und dem Sapotoxin Kobert's verwandt seien.

Ich verfuhr folgendermafsen:

Je 25 g des trocknen Extrakts wurden mit $^1/_2$ Liter Weingeist von 75 Proz. am Rückflufskühler gekocht; das braune Filtrat wurde 24 Stunden in die Kälte gestellt. In dieser Zeit hatte sich ein sehr reichlicher, weifsgrauer, käsiger Niederschlag gebildet, welcher abfiltriert und ausgepreſst wurde. Die gesamten Preſsrückstände wurden dann getrocknet und zu einem möglichst feinen Pulver zerrieben, welches heftig im Kehlkopf kratzte und anhaltendes starkes Niesen erregte. Es wurden auf diese Weise 35 Proz. erhalten. Um dieses Rohsaponin zu reinigen, wurde es am Rückflufskühler wiederholt mit der 10 fachen Menge Weingeist von 85 Proz. ausgekocht, der Auszug filtriert und mit dem doppelten Volumen Aether gefällt, der gebildete Niederschlag auf dem Filter mit Aether gewaschen und noch feucht auf Glasplatten gestrichen und getrocknet. Auf diese Weise wurde das Präparat bald heller, mufste aber noch mehrmals in gleicher Weise behandelt werden, bis es ein rein weifses Pulver gab. — Diese Operationen waren sehr mühevoll, 1. weil immer nur kleine Mengen in Arbeit genommen werden konnten und 2. weil der entstehende Niederschlag zwar scheinbar sehr reichlich ausfiel, in Wahrheit aber nur aus sehr leicht beweglichen, feinen Flocken bestand, die sofort die überstehende Flüssigkeit trübten, wenn das Gefäfs auch nur leise erschüttert wurde. Dieser zarte Niederschlag zog sich infolgedessen begierig in die Poren des Filters, aus denen er nicht wieder erhalten werden konnte. Wurde nun auf diese Weise zwar ein reineres Präparat erhalten, so war seine Gewinnung doch mit grofsem Verlust von Material verbunden, so dafs nach fünfmaligem Lösen und Fällen nur noch etwa $^1/_4$—$^1/_3$ der ursprünglichen Saponinmenge übrig geblieben war. — Durch die Anwendung von Tierkohle zum Entfärben erzielte ich keine Vorteile.

In mancher Beziehung bessere Resultate habe ich später versuchsweise nach folgender Methode erhalten:

Das trockene feinzerriebene Extrakt, wurde mit der 9 fachen Gewichtsmenge Wasser zu einem gleichmäfsigen Brei verrührt. Diese Mischung wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol gemengt

und nach 24 Stunden das Gelöste abfiltriert. Der Rückstand wurde nochmals mit der Hälfte der vorigen Menge eines Gemisches aus 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol ausgezogen. Das nach abermals 24 Stunden erhaltene Filtrat wurde mit dem zuerst erhaltenen vereinigt und alles eingedampft, die erhaltene braune Masse wurde in nahezu trockenem Zustande mit absolutem Alkohol so lange ausgekocht, als dieser noch gefärbt erschien. In dieser Lösung befand sich der gröfste Teil der Randiasäure, während das noch aschenhaltige Saponin, hellbraun gefärbt, ungelöst zurückblieb. Die Lösung desselben in 85 proz. Weingeist war weingelb und gab beim Fällen mit Aether das Saponin, weniger Asche haltend, in fast weifsen Flocken, die durch mehrmalige Lösung in 90 proz. Alkohol und wiederholtes Ausfällen mit Aether, wobei grofse Ueberschüsse zu vermeiden sind, entfärbt wurden. Das so gereinigte Präparat wurde dann auf Glasplatten getrocknet, erwies sich aber auch dann noch nicht aschenfrei. Der Unterschied beider Methoden liegt darin, dafs bei der ersten Methode die Randiasäure teils dem Saponin anhaftet, teils in dem 75 proz. Weingeist gelöst bleibt. Bei der zweiten Methode enthält die Lösung in 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol fast nur Randiasäure und Randiasaponin, die sich durch Kochen mit Alkohol (absol.) ziemlich gut trennen lassen. — Gröfsere Mengen Randiasäure machen den Saponinniederschlag klebrig, während reineres Saponin halbtrocken bröcklich ist.

Aus dem bei späterer Gelegenheit gewonnenen Saponinblei versuchte ich, zur Vermeidung von H_2S, folgende Methode zum Abscheiden des Bleis und zur Reindarstellung des Saponins:

Das in Wasser verteilte Saponinblei wurde mit H_2SO_4 zersetzt; der Ueberschufs der Säure durch $BaCO_3$ entfernt; die Lösung erwies sich baryumhaltig; dieser Baryumgehalt wurde durch $^1/_1\ H_2SO_4$ sehr genau ausgefällt. Dann gab das eingedampfte Filtrat kaum einen saponinähnlichen Rückstand.

Hierbei ergab sich:

Auch Baryumcarbonat führt das Randiasaponin in die Baryumverbindung über, von der der gröfste Teil niedergeschlagen wird und nur ein sehr kleiner Teil im Wasser gelöst bleibt. — Den Rest des Randiasaponinbleis zersetzte ich in weingeistiger Flüssig-

keit mit H_2S; die Masse war kalt gallertartig, erwärmt aber schied sich PbS ab; das Filtrat gab einen braunen Rückstand von Randiasaponin, der aber durch diese Operation nicht reiner geworden war. Ein Vorteil für die Reingewinnung des Randiasaponins war damit also nicht gewonnen.

Prüfung des Randiasaponins auf Randiasäure.

Um zu prüfen, ob das erhaltene Saponin frei von Randiasäure sei, kocht man eine Probe mit starkem Weingeist (96 Proz.) und schichtet die erhaltene Lösung auf das 10fache Volumen Wasser. Enthält die Lösung nur Saponin, so entsteht keine trübe Zone, und beim Umschütteln bleibt die starkschäumende Flüssigkeit klar. Bei Anwesenheit von Randiasäure dagegen entsteht entweder eine trübe Zone oder es trübt sich die Flüssigkeit wenigstens beim Umschütteln. (Vergl. übrigens Randiasäure!)

Es lag nun zunächst daran, festzustellen, ob das Randiasaponin ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von Körpern sei, insbesondere, ob eine dem Sapotoxin oder der Quillayasäure Kobert's ähnliche Substanz vorlag, oder vielleicht ein Gemisch beider. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Saponin in 500 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit Bleiacetat im Ueberschufs gefällt. Das Filtrat, welches durch Bleiacetat nicht mehr verändert wurde, wurde auch durch Bleiessig nicht mehr getrübt, ein Zeichen, dafs eine dem Sapotoxin Kobert's ähnliche Substanz nicht vorlag.

Von dem erhaltenen Saponinblei wurden 0,125 g nach dem Trocknen bei 100° verbrannt. Es wurden 0,0179 g PbO erhalten, welches 14,32 Proz. Bleioxyd entspricht.

Eigenschaften des Randiasaponins.

Das Randiasaponin bildet gelbliche Lamellen, welche zerrieben ein weifses, amorphes Pulver geben. Es ist nicht hygroskopisch; bei 100° getrocknet, verliert es (im Mittel aus 3 Bestimmungen) 11,4 Proz. Wasser. — In Wasser löst es sich leicht, ebenso in warmem verdünntem Weingeist bis zu 85 Proz., in Alkohol ist es kaum löslich, ebensowenig in Aether. Die wässrigen Lösungen reagieren neutral, schäumen sehr stark und sind, je nach ihrer Konzentration, schleimig (1 : 1000) bis dickflüssig (1 : 100), und dann in der Kälte gelatinös. Starke Lösungen werden durch

konzentrierte Ba $(OH)_2$-Lösung gefällt, verdünnte nicht. Salzsäure von 25 Proz. und verdünnte Schwefelsäure (1+5) fällen das Randiasaponin als solches; Bleiacetat erzeugt einen durchscheinend gelatinösen, Bleiessig einen nicht durchscheinenden, weifsen, gelatinösen Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, wohl aber nach längerem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter gleichzeitiger Abscheidung von Sapogenin. (s. u.)

Bringt man eine Probe des Randiasaponins in ein Reagensglas, fügt einen Tropfen Wasser und 2 ccm konz. H_2SO_4 hinzu, so wird die Flüssigkeit rosenrot und zeigt einen grünen Reflex, so dafs sie einer sehr verdünnten Eosinlösung ähnlich erscheint. In dem Mafse, als die Reinheit des Präparats abnimmt, verschwindet die Fluorescenz, die rosenrote Farbe geht in eine mehr gelbe oder braune über (s. Randiasäure). Nach 24—48 Stunden, oder später, wird die Lösung dunkelviolett und hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der Kohlenhydratreaktion von Molisch. Vielleicht verhält sich der Schwefelsäure und dem Glykosidzucker gegenüber das Sapogenin ähnlich, wie das α-Naphtol.

Beim Erhitzen beginnt das getrocknete Randiasaponin bei 245°, sich zu bräunen, bei 250° ist es braun und schäumt unter teilweiser Schmelzung stark auf. Nimmt man alsdann eine Probe des Rückstandes heraus, befeuchtet sie mit einem Tropfen Wasser, und schüttelt mit 2 ccm konzentr. Schwefelsäure, so entsteht eine bräunlich rosenrote Lösung mit kaum wahrnehmbarem Reflex. Eine Probe des geschmolzenen Randiasaponins mit Wasser geschüttelt, giebt eine Lösung, die nicht schäumt. Ba $(OH)_2$ fällt dieselbe; der Niederschlag ist in verdünnter HCl nicht löslich; der mit HCl behandelte Baryumniederschlag, mit Wasser gewaschen, ist auch in säurefreiem Wasser nicht löslich und schäumt auch nicht mit Wasser. Dem äufseren Ansehen nach gleicht der Rückstand dem Randia-Sapogenin. Die mit Na OH übersättigte salzsaure Lösung reduzierte Fehling'sche Lösung nicht. Es ergiebt sich hieraus, dafs Randia-Saponin, das Glykosid, beim Erhitzen in der Weise zersetzt wird, dafs das Sapogenin von dem Zuckermolekül sich trennt, wobei letzteres tiefere Zersetzung erfährt.

Bei stärkerem Erhitzen bläht sich das R.-Saponin auf, entwickelt brennbare Dämpfe und einen eigentümlichen brenzlichen Geruch,

bildet eine ziemlich schwer verbrennliche Kohle und hinterläfst schliefslich eine sehr geringe Menge kaliumhaltiger Asche.

Spaltung des Randia-Saponins.

Christophsohn hatte bei der Spaltung des Quillayasaponins (26 pag. 30) die Beobachtung gemacht, dafs dieses, wie auch die Saponine der Saponaria und Agrostemma sich weniger gut durch Schwefelsäure, als durch Salzsäure spalten liefsen. Er fand durch Titrieren mit Fehling'scher Lösung 63,7 Proz. Zucker und 35,8 Proz. Sapogenin. (26 pag. 33.) Christophsohn legt seinen Beobachtungen den Reduktionswert des Traubenzuckers unter, obgleich schon Rochleder und Schwarz 1854 (24. Bd. 11, 335) gefunden haben, dafs nicht Traubenzucker, sondern ein diesem Zucker nahestehendes Kohlenhydrat die eine Componente des Saponins sei.

Auf diesen Angaben fufsend, prüfte ich zunächst das Verhalten des Saponins gegen Schwefelsäure. 2 g Randiasaponin wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) gemengt. Das Saponin wurde durch die Säure gefällt; trotzdem wurde die Mischung eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit reduzierte die mit Na OH neutralisierte Flüssigkeit die Fehling'sche Lösung nicht. Schwefelsäure wirkt also höchst wahrscheinlich nur sehr langsam spaltend auf Randia-Saponin. Der Versuch wurde unterbrochen und an seiner Stelle wurden folgende Proben angestellt:

I. 2,249 g bei 100° getrocknetes Saponin wurde in 300 g Wasser gelöst und mit 20 ccm officineller Salzsäure drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. — Auch Salzsäure fällte das Randiasaponin als gelatinöse Masse; nach einiger Zeit aber veränderte sich das Aussehen der Flüssigkeit; sie wurde gleichmäfsig trübe und die gelatinöse Beschaffenheit des Niederschlages verlor sich. Nach Beendigung des Kochens wurde filtriert. Der Niederschlag hatte die unten besprochenen Eigenschaften des Randiasapogenins. Er wurde im Becherglas, schliefslich auf dem Filter, mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, dann gepreſst und bei 100° getrocknet; es wurden erhalten

1,4162 g = 62,967 Proz. Randiasapogenin.

II. 0,2304 g Randiasaponin, bei 100° getrocknet, wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm off. Salzsäure vermischt, und eine

Stunde lang über freiem Feuer gekocht, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und unter allmählichem Zusatz von noch 3 ccm officineller HCl. Die Erscheinungen waren den oben angegebenen ähnlich. Das gewonnene Randiasapogenin wurde auf tariertem Filter gesammelt, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Es wurde erhalten

0,1445 g = 62,74 Proz. Randiasapogenin.

III. 0,2092 g Randiasaponin, bei 100° getrocknet, und wie in II. behandelt, gaben 0,1330 g = 63,57 Proz. Randiasapogenin.

Demnach berechnet sich aus diesen Versuchen:

I.	62,97	Proz.
II.	62,74	„
III.	63.57	„
Durchschnitt	63,09	Proz. Randiasapogenin.

Zur Bestimmung des gebildeten Zuckers wurde in der Weise verfahren, dafs das erhaltene stark saure Filtrat mit Natriumcarbonat neutralisiert und auf dem Wasserbade eingetrocknet wurde. Die gebildete Salzmasse wurde dann dreimal mit 90prozentigem Weingeist ausgekocht. Nachdem das weingeistige Filtrat abermals verdunstet worden war, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und zu den nachstehenden Versuchen benutzt.

I. Der aus 2,249 g Randiasaponin erhaltene Rückstand wurde auf 250 ccm Flüssigkeit gelöst; 25 ccm der Lösung wurden nach Allihn (19. pag. 1.) mit alkalischer Kupfertartratlösung behandelt und das erhaltene Kupferoxydul im Wasserstoffstrome reduziert.

25 ccm Lösung gaben 0,0984 g Cu = 0,0501 g Zucker
250 ccm Lösung = 0,501 g = 22,33 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

II. 0,2304 g Randiasaponin gaben, wie oben, einen Rückstand, der auf 100 ccm Lösung gebracht wurde. Von dieser Flüssigkeit reduzierten

46,0 ccm = 5 ccm Fehling'sche Lösung
also 46,0 ccm enthielten 0,025 g Zucker
100 ccm „ 0,0544 g Zucker = 23,61 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

III. 0,2092 g Randiasaponin gaben, wie oben, einen Rückstand, der auf 100 ccm gelöst wurde. Von dieser Lösung reduzierten

52,1 ccm = 5 ccm Fehling'sche Lösung
52,1 ccm enthielten 0,025 g Zucker
100 ccm „ 0,048 g Zucker = 22,85 Proz. Zucker

als Glykose berechnet.

Erhalten wurden also:

I.	22,33	Proz. Zucker
II.	23,61	„ „
III.	22.85	„ „

Durchschnitt 22,93 Proz. Zucker als Glykose berechnet.

Um in die Natur des gebildeten Zuckers einen Einblick zu thun, wurde der Rest der wässrigen Lösungen dazu benutzt, die Phenylhydrazinprobe anzustellen. Die filtrierte Zuckerlösung wurde mit einer frischbereiteten filtrierten Lösung von 1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 1,5 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser gemischt und die Mischung 2 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Es schieden sich aus der braungelb gefärbten Flüssigkeit dicke braune Flocken aus, die auf dem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es konnten indefs keine ausgebildeten Krystalle erhalten werden, sondern es entstand eine beinahe amorphe gelbbraune Masse. Bei dem Versuche, dieselbe in Aether zu lösen, ergab sich, dafs nur ein Teil derselben von Aether gelöst wurde, während der Rest als dunkelbraunes Pulver zurückblieb. Dieser Rest wurde nochmals in Alkohol gelöst und umkrystallisiert; ebenso wurde auch die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das in Aether unlösliche, in Alkohol lösliche Osazon bildete zarte gelbe Krusten, die sich unter dem Mikroskope krystallinisch zeigten; ihr Schmelzpunkt lag bei 166—167°.

Das in Aether und Alkohol lösliche Osazon zeigt auch unter dem Mikroskope keine krystallinische Beschaffenheit: es schmilzt bei 176—177°.

Weitere Versuche zur Identifizierung dieser beiden Zuckerarten habe ich nicht vorgenommen.

Randia-Sapogenin.

Das bei der Spaltung des Randiasaponins erhaltene Randiasapogenin war getrocknet zunächst von brauner Farbe. In Wasser war es sehr wenig löslich und unterschied sich durch dieses Verhalten leicht von R.-saponin, wie auch dadurch, dafs es zu einer leicht zerreiblichen spröden Masse eintrocknete, die sich bequem vom Filter ablösen liefs. — Zu seiner Reinigung wurde es zunächst in möglichst wenig Alkohol gelöst und diese Lösung in ein grofses

Quantum kalten Wassers gegossen. Der entstehende, etwas gelatinöse Niederschlag konnte gut auf dem Filter gesammelt werden und wurde an der Wasserluftpumpe abgesaugt. In gleicher Weise wurde noch 2 mal gelöst und gefällt; zuletzt wollte ich den Niederschlag noch durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen, was mir aber, der kleinen Menge wegen, nicht gut gelang. Ich verfuhr deshalb so, dafs ich das Sapogenin in heifsem Alkohol löste und zur Lösung soviel heifses Wasser zusetzte, bis die entstehende Trübung noch eben wieder verschwand. Aus der erhaltenen Flüssigkeit setzte sich allmählich das Randiasapogenin in Form weifslicher gelatinöser Massen ab, die unter dem Mikroskop selbst bei 600facher Vergröfserung keine deutliche Krystallform erkennen liefsen. Ich hatte die Hoffnung gehegt, dafs das Randiasapogenin in dem schliefslich sehr schwachen Weingeist sich absetzen würde; ich sah mich aber getäuscht: Es entstand schliefslich ein dicker Brei von Sapogenin und Flüssigkeit, aus dem die Flüssigkeit, selbst an der Wasserluftpumpe, nur ganz allmählich abtropfte.

Das schliefslich gewonnene Randiasapogenin wurde an der Luft getrocknet und bildete ein rein weifses Pulver, welches nahezu 8 Proz. Wasser enthielt. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Aether. Bringt man eine Spur Randiasapogenin in einen Tropfen Wasser und fügt 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine gelbe Lösung von der Farbe der *Tinctura opii benzoica,* mit grünem Reflex. Diese Farbe bleibt tagelang unverändert, ohne in Violett überzugehen, was auch beim Erhitzen nicht geschieht. — Erhitzt man das Randiasapogenin, so kann man den Schmelzpunkt nicht bestimmen: ohne sich zu verflüssigen, schwärzt es sich und überzieht sich mit einem Haufwerk büschelig abstehender farbloser Nadeln, die wie Schimmel aussehen, und nur unter dem Mikroskop als Krystalle erkannt werden können. Diese Nadeln zu identifizieren, ist mir wegen Mangel an Material nicht gelungen; ich habe nur folgendes feststellen können:

Die Nadeln sind in Wasser nicht, nur in Alkohol löslich. Die Lösung reagiert nicht sauer, auch die Krystalle, auf neutrales Lakmuspapier gelegt, und mit Wasser oder Alkohol befeuchtet, färbten dieses weder rot noch blau.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Färbung.

Eisenchlorid färbt weder die Krystalle noch ihre Lösung.

Hieraus ergiebt sich nur, dafs die Substanz kein Sapogenin, keine Säure und wahrscheinlich auch kein Phenol ist. Sie kann durch vorsichtiges Erhitzen des Sapogenins im Sandbade leicht erhalten werden.

Zusammensetzung des Randiasaponins und -sapogenins.

Das Randiasaponin verlor beim Trocknen bei 100° C., als Mittel aus 3 Versuchen, 11,4 Proz. Feuchtigkeit.

Solches bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknetes Saponin diente zu den Verbrennungen mit Kupferoxyd. Ich erhielt folgende Verbrennungsresultate:

I.	0,2714 g	Saponin	gaben	0,5832 g	CO_2	und 0,1802 g	H_2O
II.	0,1532 g	„	„	0,3126 g	CO_2	„ 0,1174 g	H_2O
III.	0,1594 g	„	„	0,3340 g	CO_2	„ 0,1284 g	H_2O
IV.	0,1518 g	„	„	0,3146 g	CO_2	„ 0,1169 g	H_2O

Hieraus ergiebt sich für C und H

I.	=	55,47	8,71
II.	=	55,66	8,52
III.	=	55,44	8,94
IV.	=	56,53	8,56

Hieraus den Durchschnitt v. I—III.

C = 55,52
H = 8,72
O = 35,76

Von der Aufstellung einer Formel für Randiasaponin will ich vorläufig absehen, im Hinblick auf unsere noch sehr mangelhafte Kenntnis von der Natur der Saponinkörper.

Ich möchte aber darauf hinweisen, dafs die prozentische Zusammensetzung der des Smilacins, Digitonins, Cyclamins und der Quillayasäure nahe kommt, welche 55,56 Proz. C und 7,4 Proz. H enthalten.

Das Randiasapogenin verlor beim Trocknen bei 100° nahezu 8 Proz. Wasser. Vollständig getrocknetes, schneeweifses Sapogonin diente zu einer Verbrennung mit Kupferoxyd:

0,1515 g Sapogenin gaben 0,3442 g CO_2 und 0,1338 g H_2O

demnach		gefunden	ber. für $C_{26}H_{50}O_9$?
C	=	61,97	61,66
H	=	9 81	9,88
O	=	28,22	28,46
		100,00	100,00

Auch die definitive Feststellung der Formel für Randiasapogenin mufs späteren Versuchen überlassen bleiben, wenn dieses seltene Präparat leichter im deutschen Handel zu haben sein wird.

Randiasäure.

Im Laufe dieser Arbeit habe ich wiederholt dieser Säure gedacht und auf weitere Mitteilungen über dieselbe verwiesen. Vermöge ihrer eigentümlichen Eigenschaften konnte sie an verschiedenen Stellen der Analyse angetroffen werden; ihre Hauptmenge findet sich in dem Fruchtmus, und zwar war sie zum Teil in dem durch kalten Alkohol dargestellten Auszuge des Pulpaextrakts enthalten, teils konnte sie in der mit verdünntem Alkohol bewirkten Lösung erkannt werden. Aber auch das Perikarp und die Samen waren nicht ganz frei von dieser Säure.

Im Verlaufe der Bearbeitung des Pulpaextrakts erhält man sie an 3 benachbarten Orten: Beim Auskochen des Extrakts mit 75proz. Alkohol geht ein Teil der Säure in Lösung; ein zweiter bleibt bei dem unlöslichen cellulosehaltenden Rückstand und erteilt demselben dickklebrige Beschaffenheit, so dafs dieser, nach dem Trocknen, durch Wasser kaum mehr angegriffen wird. Aus diesem Rückstande kann sie durch Kochen mit 96proz. Weingeist in Lösung gebracht werden, woraus sie beim Abdampfen im Rohzustande gewonnen werden kann. — Eine dritte geringere Menge scheidet sich mit dem R.-Saponin in der Kälte aus der Lösung in 75proz. Weingeist ab, ja es scheint sogar, als ob diese Säure mit dem Saponin in lockerer Verbindung sich befände. Aus diesem Saponin-Niederschlage geht sie aber in Lösung, wenn man denselben mit 85proz. Weingeist kocht und aus dem Filtrate das Saponin mit Aether fällt. Entfernt man aus dem Filtrat den Aether und dampft ein, so erhält man ebenfalls eine kleine Menge dieser Säure im Rohzustande.

Die erhaltene Rohsubstanz war eine braune klebrige Masse von eigentümlichem, terpentinähnlichem Geruche. Sie war in starkem

Alkohol löslich; diese Lösung wurde durch Wasser getrübt, ohne dafs sich selbst nach langer Zeit ein Niederschlag gebildet hätte. Zusatz von Aether klärte die Flüssigkeit; die Säure ist also in Gemischen, wie Spiritus aethereus, löslich; in absolutem Aether aber ist sie unlöslich. — Alle ihre Lösungen reagieren stark sauer; sie zersetzen Carbonatlösungen unter CO_2-Entwickelung.

Zur Reinigung der rohen Säure wurde dieselbe in heifse Sodalösung eingetragen, in der sie sich unter starkem Aufbrausen und Bildung eines an Randiasaponin erinnernden Schaumes löste. Die braungefärbte Lösung wurde mit H_2SO_4 (später mit HCl) bis zur sauren Reaktion versetzt; die Säure schied sich als weifsliche Masse ab; die gelbliche Lösung wurde beseitigt und die Lösung und Fällung noch zweimal in gleicher Weise vorgenommen. Dann wurde die Säure im Becherglas durch Abgiefsen so lange mit Wasser gewaschen, bis alle H_2SO_4- (bez. HCl-) Reaktion verschwunden war, worauf die Säure auf einem Filter gesammelt und auf Glasplatten getrocknet wurde. — Eine Probe dieser so gereinigten Säure, in einen Tropfen Wasser eingetragen und mit 2 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, gab noch rosa Färbung mit grünem Reflex, enthielt also noch Randiasaponin, deshalb wurde die getrocknete Masse zerrieben und mit möglichst wenig Alkohol durch Kochen gelöst und mit dem gleichen Volumen Aether gefällt. Es entstand ein Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt wurde. Er war von braungelber Farbe und enthielt den gröfsten Teil des vorhandenen Randiasaponins und etwas Randiasäure. Er wurde nochmals, wie eben mitgeteilt, behandelt.

Die von all diesen Niederschlägen gesammelten Filtrate wurden konzentriert und schliefslich mit 10—15 Vol. Aether gefällt. Die niedergeschlagene Randiasäure wurde auf dem Filter gesammelt, getrocknet und so lange den gleichen Operationen wiederholt unterworfen, bis der Niederschlag in der Flüssigkeit rein weifs und auf dem Filter zart gelblich weifs erschien. — Getrocknet, bildete die Säure dann ein gelblichweifses Pulver, welches mit 1 Tropfen Wasser und 2 ccm konz. H_2SO_4 gemischt, diese nur noch zart rosenrot färbte, also das Randiasaponin nur noch spurenweise enthielt. — Ich habe die Reinigung nicht weiter fortgesetzt, um nicht

die letzten kleinen Mengen, die mir durch diese schwierigen Operationen übrig geblieben waren, noch zu verlieren.

Wenn einmal gröfsere Quantitäten der Säure verarbeitet werden, so wird sich ein wiederholtes Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol empfehlen. In diesem ist die Randiasäure in der Hitze leichter löslich, als in der Kälte; es eignet sich diese Methode aber deshalb nicht zum Reinigen kleiner Mengen, weil ein relativ grofser Anteil der Säure in dem kalten Alkohol gelöst bleibt.

Randiasäure, welche sich mit 1 Tropfen Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte rosenrot mit grünem Reflex löst, enthält Randiasaponin, ebenso solche, welche mit Wasser geschüttelt schäumt. Die Prüfung der Randiasäure und ihrer Salze auf Sulfate und Chloride mufs in weingeistiger Lösung (50 Proz. Alkohol) in sonst üblicher Weise vorgenommen werden.

Die gereinigte Säure ist ein gelblichweifses Pulver; sie kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in weifsen, warzig gehäuften, selbst bei starker mikroskopischer Vergröfserung undeutlichen Krystallen erhalten werden. Schmelzp. 208—210°. Sie ist in Wasser und absolutem Aether wenig löslich, leicht in Alkohol, Aetherweingeist, Eisessig und konz. Schwefelsäure. Letztere färbt sie in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber braun, nicht rosenrot, gelbrot oder violett. An den Gefäfsen haftet die Säure sehr fest, wie ein Harz und erteilt ihnen eine klebrige Oberfläche.

Die gleiche klebrige Beschaffenheit liefs sie auch neben dem Saponin erkennen (s. o.).

Alkalische Flüssigkeiten (Na OH, KOH, NH_4OH, Na_2CO_3) lösen die Säure zu Salzen, die in verdünnter Lösung stark schäumen und einen seifenähnlichen Geruch besitzen. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Alkohol wenig löslich; die alkoholische Lösung der Säure wird durch alkoholische Kalilauge gefällt. Das Ba-salz ist ein weifser Niederschlag, der getrocknet eine dem arabischen Gummi ähnliche Masse liefert. Zur Prüfung ihres Verhaltens gegen Reagentien wurde eine Probe der Säure mit Natriumcarbonat gelöst und mit HNO_3 genau neutralisiert. Die Lösung giebt mit

Calciumchlorid	keine	Fällung (in konz. Lösung)
Barytwasser	weifse	„
Ferrosulfat	gelbliche	„
Ferrichlorid	gelbliche	„

Cuprisulfat grünliche „
Bleiacetat weifsmilchige „
Mercuronitrat weifslichgelbe „
Mercurichlorid keine „
Silbernitrat weifsliche, bald dunkelwerdende Fällung.
Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.
Säuren fällen die Säure unter Entwickelung eines eigentümlichen Geruches.
Schwefelsäure und Alkohol entwickeln den Geruch nach Aethern höherer Fettsäuren.

Da die Randiasäure, wie sich später ergeben wird, in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel der Kobert'schen Saponinreihe $C_n H_{2n-8} O_{10}$ entspricht, so mögen hier einige Versuche Erwähnung finden, welche die Beziehungen der Randiasäure und des Randiasaponins zur Quillayasäure und dem Quillayasapotoxin beleuchten sollen.

Dimitrij Pachorukow fand, (29.) dafs in einer Mischung von 1 ccm Blut (defibriniert) in 100 ccm 0,75 Proz. Na Cl-Lösung

Quillayasapotoxin die roten Blutkörperchen auflöste und die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig machte und

Quillayasäure die Blutkörperchen nebst den Eiweifsstoffen des Blutes fällte, so dafs hier die vollkommen durchsichtige Schicht am Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutfarbstoffes nicht mehr aufwies; ferner fand er, dafs

Quillayasäure in konzentrierter Lösung im Stande sei, die Eiweifskörper des Blutes, aber auch Peptone aus ihren Lösungen vollständig zu fällen.

Ich habe alle diese Versuche mit dem Randiasaponin und der Randiasäure wiederholt, und fand dabei folgendes:

1. Randiasaponin verhält sich dem Blute gegenüber, wie Quillayasapotoxin; es löst die Blutkörper zu einer klaren Flüssigkeit.

2. Randiasäure löste die Blutkörper ebenfalls, und fällt das Eiweifs, so dafs die Flüssigkeit dickflockig wurde. Der Niederschlag auf dem Filter war farblos; das klare Filtrat gab im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Blutfarbstoffes. Blutfarbstoff wird also nicht gefällt. (Unterschied von Quillayasäure!)

3. Randiasäure fällt aus einer Peptonlösung, ebenso wie die Quillayasäure, das Pepton; das von dem hyalinen Brei getrennte Filtrat giebt dann die Alkophyrreaktion (mit Na OH und $Cu SO_4$) nur höchst unvollkommen.

Zur Prüfung der Basizität der Säure wurden folgende Versuche angestellt:

I. Die Säure in Alkohol gelöst und mit alkoholischem $\frac{N}{10}$ KOH titriert, liefs in Alkohol unlösliches Kaliumsalz zu Boden fallen; die Endreaktion konnte weder durch Zusatz von Phenolphtaleïn, welches bald die Flocken, aber nicht die Flüssigkeit rötete, noch durch das Tüpfelverfahren auf empfindlichem Lackmuspapier mit Sicherheit erkannt werden.

II. Restanalysen: Die Säure wurde mit $\frac{N}{10}$ KOH (wässrig) übersättigt und der Ueberschufs mit $\frac{N}{10}$ H Cl zurückgemessen:

a) 0,1338 g Randiasäure sättigte 3,87 ccm $\frac{N}{10}$ KOH

b) 0,1200 g „ „ 3,42 ccm $\frac{N}{10}$ KOH

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Kaliumrandiat enthalten 10,9 Proz. K
b) 100 T. „ „ 11,1 Proz. K
Durchschnitt 11,0 Proz. K.

III. Es wurde ferner das Natriumsalz dargestellt. Randiasäure mit Natriumkarbonat möglichst genau neutralisiert, die Lösung abgedampft, das zerriebene Salz mit 96 prozentigem Weingeist ausgekocht, das Filtrat abgedampft und der erhaltene blättrige Rückstand bei 100° getrocknet und dann eingeäschert.

a) 0,0830 g Natriumrandiat gaben 0,0085 g $Na_2 CO_3$
b) 0,0896 g „ „ 0,0089 g „

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Natriumrandiat enthalten 4,4 Proz. Na
b) 100 T. „ „ 4,3 Proz. Na
im Durchschnitt 4,35 Proz. Na.

IV. Sodann wurde das Baryumsalz durch Fällung der Randiasäure mit Barytwasser bereitet. Der entstehende Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet, später verascht.

a) 0,0833 g Baryumrandiat gaben 0,0128 Ba CO_3
b) 0,0694 g „ „ 0,0106 „

Hieraus berechnet sich:

a) 100 T. Baryumrandiat enthalten 10,90 Proz. Ba
b) 100 T. „ „ 10,56 Proz. Ba
im Durchschnitt 10,73 Proz. Ba.

V. Die Elementaranalyse der Randiasäure durch Verbrennen mit Kupferoxyd ergab folgende Werte:

0,1492 g Randiasäure gaben
0,5430 g CO_2 = 62,70 Proz. C.
0,1198 g H_2O = 8,915 „ H
Rest 28,385 „ O.

Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{52}O_{10}$
C =	62,70	62,94
H =	8,92	9,09
O =	28,38	27,97
	100,00	100,00

Bei den Salzen gestalten sich die gefundenen Zahlen, wie folgt:

Kaliumsalz $C_{30}H_{51}O_{10}K$
berechnet 6,40 Proz. K, gefunden 11,0 Proz. K
Natriumsalz $C_{30}H_{51}O_{10}Na$
berechnet 3,87 Proz. Na, gefunden 4,35 Proz. Na
Baryumsalz $(C_{30}H_{51}O_{10})_2Ba$
berechnet 10,71 Proz. Ba, gefunden 10,73 Proz. Ba.

Hiervon stimmt der Baryumgehalt am besten; ich gebe ihm den Vorzug, weil das Salz, auf die einfachste Weise gewonnen, die gröfste Garantie für seine Reinheit bietet. Der Natriumgehalt differiert wenig; vielleicht waren Spuren von Natriumcarbonat in die Weingeistlösung gegangen. Die Differenz im Kaliumgehalt weifs ich zur Zeit nicht zu deuten und überlasse das späteren Versuchen. Immerhin sprechen die Elementaranalyse und die Zusammensetzung des Baryumsalzes für die Formel der Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$, welches der allgemeinen Formel der Kobertschen Saponinreihe (28.) entspricht, wenn man in $C_nH_{2n-8}O_{10}$ den Wert für n = 30 setzt.

Randiagerbsäure.

Diese Gerbsäure findet sich in dem Pericarp der getrockneten Randiafrüchte nur noch in sehr geringer Menge. Der gröfste Teil derselben ist schon in das Phlobaphen, Randiarot, übergegangen. Ich gewann ein kleines Quantum derselben dadurch, dafs ich das gepulverte Pericarp mit Aether erschöpfte. In der Lösung befanden sich reichlich Harz und die Gerbsäure. Der wässerige oder wein-

geistige Auszug des Rückstandes wird dann durch $Fe_2 Cl_6$ kaum mehr grün gefärbt.

Der Aetherauszug wurde eingedampft und mit dem 25—30fachen Volumen Wasser gemischt. Das Harz schied sich ab, setzte sich aber äufserst langsam ab; die gröfste Menge blieb im Wasser suspendiert und konnte nur durch Filtration an der Wasserluftpumpe langsam entfernt werden. Die wässrige Flüssigkeit wurde dann zur Trockne eingedampft und gab die Gerbsäure als eine braune, sehr hygroskopische Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, $Fe_2 Cl_6$ grün und Bleiessig gelb fällt und Fehlingsche Lösung schon in sehr gelinder Wärme reduziert. —

Der geringen Ausbeute wegen habe ich weitere Versuche damit nicht gemacht.

Randiarot.

Das Randiarot ist die Ursache der braunen Färbung des Pericarps der Randiafrucht und seiner alkalischen Auszüge. Es haftet allen aus diesen alkalischen Lösungen durch Säuren gefällten Niederschlägen an und ist kaum von denselben zu trennen. Zu seiner Gewinnung wurden die mit verdünnter Natronlauge hergestellten Auszüge mit Essigsäure angesäuert und mit 2 Vol. Alkohol gemischt. Das abgeschiedene Metarabin wurde abfiltriert, der Alkohol aus dem Filtrat vertrieben und die rotbraune Flüssigkeit mit überschüssiger HCl gekocht. Beim Erkalten setzte sich das Randiarot als ein braunes Pulver ab, welches grofse Aehnlichkeit mit Mineralkermes (Stib. sulf. rubeum) hat. Das Pulver wurde in einer Schale gesammelt, darin mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagierte. Dann wurde das Wasser abgehoben und das Pulver in der Schale getrocknet, weil es von einem Filter kaum losgelöst werden konnte.

Das Randiarot ist nicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, leicht löslich in alkalischem Wasser mit tiefrotbrauner Farbe, HCl fällt es aus dieser Lösung. Die alkalische Lösung wird durch $Fe_2 Cl_6$, beim Berühren zweier Tropfen, nicht grün, fällt aber Bleiacetat und Alaun rötlich.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:
0,1148 g Randiarot gaben

0,2227 g CO_2	=	52,91 Proz. C
und 0,0468 g H_2O	=	4,54 „ H
Rest		42,55 „ O
		100,00 Proz.

Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{34}O_{20}$
C = 52,91	52,8
H = 4,54	4,5
O = 42,55	42,6.

Randiarot-Ammoniumfällung.

Sehr eigentümlich verhält sich das Randiarot gegen Ammoniak. — Aus der Flüssigkeit nämlich, aus welcher HCl das Randiarot abgeschieden hat und welche eine blasgelbe Farbe hat, entsteht durch Neutralisation mit Ammoniak ein braunvioletter Niederschlag, besonders wenn man etwaige Ueberschüsse von Ammoniak mit Essigsäure nahezu entfernt und kocht.

Sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, und wäscht man ihn mit Wasser, bis er sich zu lösen beginnt, so erhält man beim Trocknen eine spröde asphaltähnliche Masse, welche sich leicht vom Filter ablöst (Unterschied von Randiarot). Dieser Niederschlag zeigt folgende Eigenschaften und Reaktionen:

Kaltes Wasser, Alkohol, Aether, ammoniakalisches Wasser, verdünnte Säure, Chlorammoniumlösung lösen den Körper wenig oder gar nicht; warmes Wasser löst leichter.

NaOH löst leicht, schon in der Kälte; beim Kochen wird NH_3 entwickelt.

NH_4OH (10 Proz. NH_3) löst weniger leicht, als NaOH: verdünnte HCl und Essigsäure fällen die Lösung.

HCl (25 Proz.) löst etwas; Ammoniak fällt die Lösung.

Fe_2Cl_6 fällt die wässrige Lösung braun.

Alaunlösung ebenso.

Bleiacetat fällt die Lösung rotbraun.

Bleiessig „ „ „ „

Hiernach glaube ich, den Körper als die Ammoniumverbindung des Randiarots ansprechen zu dürfen.

Einige weitere Beobachtungen.

I. Die giftige Wirkung der Randiafrüchte ist wahrscheinlich auf das in dem Fruchtmus enthaltene Randiasaponin und die Randia-

säure zurückzuführen. Beide lösen die Blutkörper: Randiasäure fällt Eiweifssubstanzen und Peptone.

II. Randiasaponin steht in keiner nahen Beziehung zu den Saponinen der Kobert'schen Reihe. Es hat manche Aehnlichkeiten mit dem Quillayasapotoxin, unterscheidet sich aber besonders durch die Menge des bei der Spaltung gebildeten Sapogenins. Hierbei konnten 2 Zuckerarten nachgewiesen werden.

III. Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$ entspricht in der Zusammensetzung der allgemeinen Formel der Kobert'schen Reihe. Sie zeigt manche Aehnlichkeit mit Kobert's Quillayasäure; sie fällt aber nicht, wie diese die Blutkörper, sondern löst sie auf.

IV. In der Fruchtschale ist in geringer Menge die Randiagerbsäure enthalten, welche dadurch merkwürdig ist, dafs sie durch Aether leicht und vollständig gelöst wird. Ihr Zersetzungsprodukt, das Randiarot $C_{33}H_{34}O_{20}$ ist in gröfserer Menge in dem Pericarp enthalten. Es bildet eine eigentümliche Ammoniumverbindung, die in verdünntem Ammoniak und verdünnter Säure unlöslich ist.

V. Randiafett, von gelbgrüner Farbe und Butterkonsistenz, Schmp. 28—29°. Spez. Gew. 0,9175; Jodzahl nach 2 Std. = 43,24. Säurezahl 13,8; Esterzahl 146,4, Verseifungszahl 160,2.

Litteratur-Nachweis.

(1.) Gehe & Co., Dresden, Handelsbericht Apr. 1892.
(2.) Decandolle, Prodromus. IV. 385. 18.
(3.) Oliver, Flora of Trop. Africa. III. 94. 1877.
(4.) Pharmaceut. Journ. and Trans. III. No. 952. 225.
(5.) Pharmaceut. Journ. 1891. 181.
Chimist & Drugg. 1891. 571. 38. 460.
(6.) Johann Martin Honigberger, Früchte aus dem Morgenlande. Wien 1851.
(7.) Joh. L. Schlimmer, Terminologie Medico-Pharmaceutique et Anthropologique Française-Persane. Théran, Lithographie d'Ali Goulli Khan.
(8.) Jos. Gaertner, de fructibus et seminibus plantarum. Stuttgardiae 1788. I. 28.
(9.) Lamarck, Dictionaire Encyclopédique et Botanique. Tome III 24. 1789.
(10.) Lamarck, Illustrationes, Taf. 156, fig. 4.

(11.) Decandolle, Prodromus. IV. 385.
(12.) Oliver, Flora of Tropical Africa. 1877. III. 94.
(13.) Wight & Arnott, Prodromus. I. 397.
Wight, Icones plantarum Indiae orientalis. II. 580.
(14.) Hooker fil,, Flora of British India. III. 110.
(15.) Roxbourgh, Plants of Coromandel. I. 136.
(16.) Roxbourgh, flora Indiae oriental. I. 713.
(17.) Pharmac. Zeitung, Berlin 1891. 660.
(18.) Dragendorf, Pflanzenanalyse 1882. 20.
(19.) Wein, Tabellen zur quant. Zuckerbestimmung.
(20.) Tollens, Kohlenhydrate 1888. 205,
(21.) Chim. & Drugg. 1891. 571. 38. 460. Durch Repertorium der Pharmacie 1891.
(22.) Annalen der Chemie. 218. p. 238 u. f.
(23.) Neues allgem. Journ. der Chemie, herausgegeben v. Gehlen. VIII. 548.
(24.) Wiener akadem. Berichte 11. 335 u. 45 7.
(25.) R. Kobert, über Quillayasäure; Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmacol. XXIII. 233. (1887).
(26.) Christophson, über die Saponine etc. Inaug. Diss. Dorpat 1874. 20.
(27.) Zeitschr. für physiolog. Chemie. X. 248.
(28.) Kobert, über Saponin etc. Pharm. Post, Wien XXV, 1141.
(29.) Dimitrij Pachorukow, über Sapotoxin; Arbeiten des Pharmacolog. Inst. Dorpat. I. 10.